Ueber die

Affinitätsgrössen

der Säuren.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doktorwürde in den Naturwissenschaften

vorgelegt der

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

von

Johannes Schliemann

aus Linde (Westpreussen).

STUTTGART

Druck von Glaser & Sulz

1893.

Ueber die

Affinitätsgrössen der Säuren.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doktorwürde in den Naturwissenschaften

vorgelegt der

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

von

Johannes Schliemann

aus Linde (Westpreussen).

STUTTGART

Druck von Glaser & Sulz.

1893.

Von der Fakultät angenommen am 22. Oktober 1892.

Seinen

lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552705_0072

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Eugen Lellmann im chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen ausgeführt. Ich nehme mit Freuden Gelegenheit, an dieser Stelle Professor Dr. Lellmann meinen innigsten Dank auszudrücken für die vielseitige Unterstützung, die er mir bei diesen Untersuchungen zu Teil werden liess.

Auch meinen hochverehrten Lehrern Herrn Professor Dr. Lothar von Meyer und Herrn Professor Dr. Karl Seubert sage ich herzlichsten Dank für das mir im Verlaufe meiner Studien entgegengebrachte freundliche Wohlwollen.

Einleitung.

Die Aufgabe, die Affinitäten der Säuren zu bestimmen, hat infolge der hohen praktischen und theoretischen Bedeutung, die sie beansprucht, schon lange die Chemiker beschäftigt, und die Zahl der Untersuchungen, die diesen Gegenstand behandeln, ist bereits eine recht grosse. Es sei mir gestattet, bevor ich auf meine eigenen Untersuchungen eingehe, die wichtigsten Methoden in kurzen Umrissen darzulegen, die bisher diesem Zwecke gedient haben und zum Teil auch noch dienen.

Julius Thomsen, der erste, welcher in umfangreichem Massstabe die Affinitäten von Säuren relativ bestimmt hat, gieng bei seinen Versuchen[1]) von der auf der Berthollet-schen Lehre von der Massenwirkung beruhenden Erwägung aus, dass zwei Säuren, welche auf eine Basis einwirken, sich in diese teilen nach Massgabe ihrer Masse und ihrer Affinität. Indem er den Einfluss der Masse dadurch beseitigte, dass er zunächst nur äquivalente Mengen von Säure und Base anwandte, erhielt er aus dem Umsetzungsverhältnis direkt die relativen Affinitäten oder, wie er es nannte, die Aviditäten der beiden verglichenen Säuren. Um das Umsetzungsverhältnis, also die Verteilung der Basis auf die beiden Säuren, quantitativ zu bestimmen, konnte er, da alle Verbindungen in Lösung waren, einen chemisch-analytischen Weg nicht einschlagen, sondern bediente sich zu diesem Zweck eines eigentümlichen Verfahrens, des sogenannten thermo-chemischen, welches darauf beruht, dass bei der Neutralisation derselben Basis durch verschiedene Säuren ungleiche Wärmemengen erzeugt werden. Dadurch, dass die Neutralisationswärme verschiedener Säuren zuvor ermittelt war, konnte aus der jeweiligen Wärmetönung

[1]) Pogg. Ann. 138, 65.

unter gleichzeitiger Berücksichtigung etwaiger thermischer Nebenwirkungen der Grad der Umsetzung bestimmt werden.

Was Thomsen durch sein thermo-chemisches Verfahren erzielte, erreichte später Ostwald in ganz analoger Weise durch Anwendung seiner volum-chemischen Methode[1]). Diese beruht auf der Beobachtung von Volumänderungen, welche Lösungen durch eine chemische Umsetzung erfahren. Wird z. B. eine Säure und eine Base zu gleichen Aequivalenten in Wasser gelöst und das Volumen beider gemessen, so wird nach ihrem Zusammenbringen nicht die Summe beider Volumina als Gesamtvolumen resultieren, sondern es wird durch die erfolgte chemische Reaktion je nach der Natur der Säure oder der Base eine Volumvergrösserung oder eine Kontraktion stattfinden. Da diese Aenderung der Dichte für jede Kombination von Säure und Basis einen bestimmten und charakteristischen Wert besitzt, ist es nur noch eine rechnerische Aufgabe, aus der ermittelten Dichte in homogenen Lösungen den Verlauf der Reaktion zu erkennen.

Da sehr nahe Beziehungen bestehen zwischen den Dichten und den Brechungscoefficienten von Lösungen, so lag es Ostwald sehr nahe, auch die Veränderung in der Lichtbrechung[2]) zu gleichem Zwecke zu benützen und darauf eine weitere Methode quantitativer physikalischer Analyse zu gründen. Die so auf optisch-chemischem Wege gewonnenen Resultate stehen an Genauigkeit den nach der volum-chemischen Methode erhaltenen nach, doch stimmen beide im allgemeinen nicht nur untereinander überein, sondern sie decken sich auch im wesentlichen mit denjenigen, die Thomsen auf thermo-chemischem Wege erhalten hatte.

Auch die Einwirkung der Säuren auf unlösliche Salze hat Ostwald benützt, um ein Mass für die relativen Affinitäten der Säuren zu erhalten. Er stellte Versuche dieser Art zunächst in der Weise an, dass er die zu untersuchenden Säuren auf genügende Mengen Schwefelzink[3]) einwirken liess

[1]) Journal für prakt. Chemie 18,328.
[2]) Journal für prakt. Chemie 18,342.
[3]) Journal für prakt. Chemie 19,470.

und nach gewisser Zeit die in Lösung gegangene Menge Schwefelzink titrimetrisch ermittelte. Später wandte er ebenso Calciumoxalat[1]) an, das den Vorteil der grösseren Beständigkeit hat und auch eine schnellere Einstellung des Gleichgewichtes ermöglicht. Im Grossen und Ganzen stimmen auch die hiernach erhaltenen Resultate mit den früheren überein, doch macht sich in hohem Masse der Einfluss der Konzentration geltend, der namentlich bei schwachen Säuren ein sehr erheblicher sein kann.

Während bei den bisher erwähnten Methoden die Wirkung der Säuren auf der Fähigkeit beruhte, Salze zu bilden, sind noch verschiedene andere Eigenschaften der Säuren gleichfalls zu Affinitätsbestimmungen benutzt worden.

Es ist bekannt, dass Acetamid[2]) sich in wässeriger Lösung, wenn auch sehr langsam, durch Aufnahme von Wasser zu essigsaurem Ammoniak umsetzt. Die Gegenwart einer Säure beschleunigt diese Reaktion, die um so schneller verlaufen wird, je stärker die anwesende Säure ist. Es hängt also in diesem Falle die Reaktionsgeschwindigkeit ab von der Affinität der Säure, und da infolge theoretischer Erwägung zwischen beiden die Beziehung besteht, dass das Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten gleich ist dem Quadrat der relativen Verwandtschaft, so kann also auch die experimentell ermittelte Reaktionsgeschwindigkeit zu einer Bestimmung der Affinitätskoeffizienten dienen. Indes ist zu bemerken, dass durch gleichzeitig stattfindende Nebenwirkungen, die nicht immer vollständig berücksichtigt werden können, der Vorgang recht kompliziert wird und deshalb die Werte namentlich schwacher Säuren mit den nach anderen Methoden erhaltenen keine gute Uebereinstimmung zeigen.

Aus diesem Grunde bedient sich Ostwald noch eines anderen Verfahrens, bei dem die Säure sich nicht direkt an der Reaktion beteiligt, sondern dieselbe durch ihre blosse Gegenwart vermittelt, das also auf einer sogenannten Kontaktwirkung beruht. Es ist die Umsetzung von Methylacetat[3])

[1]) Journal für prakt. Chemie 22.251.
[2]) Journal für prakt. Chemie 27,1.
[3]) Journal für prakt. Chemie 28,449.

in Methylalkohol und Essigsäure, die in wässeriger Lösung und bei Zimmertemperatur ausserordentlich langsam verläuft, durch Gegenwart von Säuren aber so beschleunigt wird, dass sie schon innerhalb vierundzwanzig Stunden eine nahezu vollständige ist. Obschon die Säure selbst an der Reaktion scheinbar keinen Anteil nimmt, so ist doch ihr Einfluss je nach ihrer Natur ein sehr verschiedener. Starke Säuren verursachen eine schnellere Zersetzung als die schwachen, und es ist ersichtlich, dass auch hier die Quadratwurzeln der Geschwindigkeitskoeffizienten gleichbedeutend sind mit dem relativen Affinitätskoeffizienten der betreffenden Säuren. Doch auch nach dieser Methode erhält man hauptsächlich für schwache Säuren durchweg zu hohe Werte, da in wässeriger Lösung ja schon an und für sich eine Zersetzung des Esters stattfindet und diese Einwirkung des Wassers natürlich am meisten bei den schwächsten Säuren in Betracht kommt.

Schon früher hatte Wilhelmy[1]) an einem ebenfalls katalytischen Vorgang, an der Inversion des Rohrzuckers durch Säuren, den Einfluss der Zeit auf die chemische Wirkung studiert, und später hatten Löwenthal und Leussen[2]) denselben Vorgang zur Affinitätsbestimmung der invertierenden Säuren zu verwerten gesucht. Die Versuche der beiden letzten Autoren waren jedoch nicht mit genügender Genauigkeit ausgeführt, weshalb es Ostwald[3]) unternahm, dieselben in exakter Weise zu wiederholen, soweit es galt die Uebereinstimmung der Inversionskonstanten mit den allgemeinen Wirkungskoeffizienten, speziell aber mit den aus der Zersetzung von Methylacetat erhaltenen Geschwindigkeitskoeffizienten der Säuren zu prüfen. Der Verlauf der Inversion wurde mittelst eines Polarisationsapparates beobachtet. Die berechneten Konstanten erwiesen sich als identisch mit den bei der Katalyse von Methylacetat erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten. Es ist aber hervorzuheben, dass auch die Reaktionsgeschwindigkeiten sowie die Inversionskonstanten durchaus abhängig sind von der Verdünnung.

[1]) Pogg. Ann. 81,413 und 449.
[2]) Journal für prakt. Chemie 85,321 und 401.
[3]) Journal für prakt. Chemie 29,385 und 31,307.

Der Einfluss der Verdünnung hat sich in hervorragendem Masse noch bei einer anderen rein physikalischen Methode gezeigt, die Ostwald zum Zweck der Affinitätsbestimmung sehr eingehend seit einer Reihe von Jahren ausgearbeitet hat, bei der sogenannten elektrochemischen Methode. Nach W. Hittorfs[1]) epochemachenden Untersuchungen über die Vorgänge bei der Elektrolyse fand Ostwald[2]) auf Grund experimenteller Untersuchungen eine weitgehende Proportionalität der elektrischen Leitfähigkeit mit der chemischen Reaktionsfähigkeit. Es zeigte sich jedoch auch hier alsbald der bedeutende Einfluss der Concentration, und über dieses Ergebnis berichtete Ostwald[3]) wie folgt:

„Der unerwartet grosse Wechsel, welchen die Reaktions- und die dieser proportionale elektrische Leitfähigkeit schwacher Säuren bei zunehmender Verdünnung zeigt, scheint die Bedeutung der von mir nach verschiedenen Methoden übereinstimmend gefundenen Affinitäts- oder Reaktionswerte der Säuren auf ein ziemlich geringes Mass herabzudrücken. Denn wenn auch die Gültigkeit derselben Zahlenwerte für die Reaktionsfähigkeit unabhängig von der besonderen Art der Reaktion bestehen bleibt und diese somit unzweifelhaft das messen, was man die Affinität oder Stärke der Säure nennt, so kann doch der Charakter von Naturkonstanten nicht ferner Werten beigelegt werden, die unter Umständen bei wechselnder Verdünnung sich wie 1 zu 100 ändern.“

Hierauf hat Ostwald auf Grund der Dissociationshypothesen von S. Arrhenius und J. van't Hoff eine sogenannte Verdünnungsformel aufgestellt, die den Einfluss des Volumens eliminiert, und ist vermittelst derselben zu einer Konstanten gelangt, welche er als die „wahre Affinität“ und als „das von der Verdünnung unabhängige Mass für die Fähigkeit des Stoffes, Elektricität zu leiten und chemische Reaktionen auszuüben“[4]) bezeichnet. Diese Konstanten weichen nun enorm ab, von den Werten, die man früher als Affinitätsgrössen angesehen

[1]) Wied. Ann. 4.391.
[2]) Journal für prakt. Chemie 30,93 und 225.
[3]) Journal für prakt. Chemie 31,433.
[4]) Zeitschrift für phys. Chemie, III. 170, 171.

hat. Während z. B. nach den früheren Messungen die Trichloressigsäure sich höchstens als 200 mal so stark erweist wie Essigsäure, soll sie jetzt nach den neuen Ostwaldschen Berechnungen ca. 70000 mal so stark sein. Ich weise schon jetzt darauf hin, dass die aus meinen unmittelbaren Messungen des chemischen Umsatzes auf Grund des Guldberg-Waageschen Gesetzes berechneten Affinitätskonstanten durchaus nicht mit diesen Ostwaldschen Konstanten in Einklang stehen, wie sich auch wohl überhaupt schwerlich chemische Reaktionen werden finden lassen, die im Sinne jener Konstanten verlaufen.

Zum Schluss dieser einleitenden Betrachtung möchte ich noch erwähnen, dass die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Affinitätskonstanten einen absoluten Wert überhaupt nicht beanspruchen können, da sie, wie ich das unter anderem in dieser Abhandlung zeigen werde, ganz hervorragend von der Natur des Lösungsmittels abhängen.

Eigene Untersuchungen.

Nachdem Lellmann[1]) in mehreren Abhandlungen gezeigt hatte, wie man mit Hilfe organischer Farbstoffe und des Hüfner'schen Spectrophotometers die relativen Affinitäten von Basen bestimmen kann, versuchte ich, diese Methode auch zur Affinitätsbestimmung von Säuren anzuwenden.

Der Gedanke, welcher dieser Methode zu Grunde liegt, ist folgender:

Wenn eine Säure zur Lösung eines neutralen Salzes hinzugefügt wird, so wird sie einen Teil von dessen Base für sich in Anspruch nehmen und zwar um so mehr, je schwächer die im Salz befindliche Säure ist. Hat die hinzugegebene Säure zugleich die Eigenschaft, mit Basen irgendwie charakteristische Färbungen zu geben, so wird sich aus dem Grade der Farbentönung erkennen lassen, wie viel Salz durch die Säure ersetzt ist. Im gegebenen Fall hat man es mit einer umkehrbaren Reaktion zu thun, auf die sich das Guldberg-Waage'sche Gesetz der Massenwirkung anwenden lässt.

Es sei AB das neutrale Salz aus der Säure A und der Base B, A^1 die hinzugegebene Säure, dann wird sowohl die Reaktion verlaufen

$$AB + A^1 = A^1B + A$$

als auch die umgekehrte

$$A^1B + A = AB + A^1$$

Die Intensität, mit welcher beide Reaktionen sich zu vollziehen streben, ist proportional der relativen Menge der beteiligten Stoffe, und Gleichgewicht wird eintreten, wenn die Mengenverhältnisse derartige sind, dass die entgegengesetzten

[1]) Ber. d. deutschen chem. Ges. 22,2101; Ann. d. Chemie 260, 269, 263, 286.

Umsetzungen gleich gross werden. Nun mögen sich im Gleichgewichtszustande p Aequivalente der Verbindung A B, q^1 Aequivalente A^1, p Aequivalente A^1 B und q Aequivalente A befinden, und es seien ferner $\varkappa$ und $\varkappa^1$ die die Reaktionen bedingenden Verwandtschaftskräfte, so wird Gleichgewicht herrschen, wenn

$$\varkappa\, p\, q^1 = \varkappa^1\, p^1\, q$$

ist. Hieraus berechnet sich

$$\frac{\varkappa}{\varkappa^1} = \frac{p\, q^1}{p^1\, q}$$

und da

$$\frac{\varkappa}{\varkappa^1} = \varkappa^2$$

gesetzt werden kann, so folgt

$$\varkappa = \sqrt{\frac{p\, q^1}{p^1\, q}}$$

Da sich bei Anwendung einer geeigneten Vergleichssäure der chemische Umsatz in der angegebenen Weise mit Hilfe des Hüfner'schen Spectrophotometers quantitativ ermitteln lässt, bietet die Berechnung der Affinitätskonstante $\varkappa$ keine weitere Schwierigkeit.

Als eine allen Ansprüchen genügende Vergleichssäure erwies sich mir m-Oxyanthrachinon, das ich nach der Vorschrift von Liebermann und Simon[1]) herstellte, indem ich das von den Höchster Farbwerken bezogene m-anthrachinonsulfonsaure Natrium im Metalldigestor mit Natronlauge erhitzte. Die durch häufige Umkrystallisation aus Alkohol sorgfältig gereinigte Verbindung schmolz bei 305°, während Liebermann und Simon 302° als Schmelzpunkt angeben.

m-Oxyanthrachinon löst sich in Alkohol zu einer hellgrünlich-gelb gefärbten Flüssigkeit, welche gewisse grüne Lichtstrahlen fast völlig durchlässt, während seine Salze intensiv braunrot gefärbt sind und im Grün bedeutende Absorption zeigen.

Da die geringsten Spuren Alkali schon eine Färbung verursachen, so ist bei den Versuchen mit Oxyanthrachinon

[1]) Ann. d. Chemie 212, 25.

äusserste Vorsicht geraten. Es zeigte sich, dass Oxyanthrachinon, in 50prozentigem Alkohol gelöst, in Glasgefässen, die nur durch Ausspülen gereinigt waren, bald einen Farbenumschlag gab, ein Zeichen, dass kleine Mengen Alkali aus der Glaswandung aufgenommen waren. Deshalb wurden die zu den Versuchen nötigen Glaskolben längere Zeit in grossen Porzellanschalen zunächst mit schwefelsäurehaltigem und schliesslich mit reinem Wasser ausgekocht, sodann aber vor jedesmaligem Gebrauch mit einer Oxyanthrachinonlösung in verdünntem Alkohol geprüft, ob sie noch Alkali abgaben. War die Oxyanthrachinonlösung hellgefärbt geblieben und hatte sich also eine alkalische Reaktion nicht gezeigt, so wurde noch geprüft, ob nicht etwa Säure am Glase haften geblieben war, und zu diesem Zweck zu derselben Oxyanthrachinonlösung ein Tropfen einer sehr verdünnten organischen Alkalisalzlösung, z. B. Natriumacetatlösung, hinzugefügt, wodurch bei Säureabwesenheit eine wahrnehmbare Farbenänderung eintritt. Die geringsten Spuren Säure indes würden diesen Farbenumschlag verhindern.

Die von Kähler und Martini in Berlin aus besonders widerstandsfähigem Material bereiteten Gläser bewährten sich am besten.

Natürlich musste auch dem zu den Versuchen verwandten Wasser besondere Sorgfalt zugewandt werden; es wurde zuerst über Kalk und dann über saures Kaliumsulfat destilliert und vor dem Gebrauch auf seine vollkommene Neutralität ebenfalls mit Oxyanthrachinon geprüft. Ebenso wurde auch der zur Lösung verwandte Alkohol behandelt.

Eine grosse Schwierigkeit bereitete anfangs die Reindarstellung der zu untersuchenden Salze, da nur mit völlig neutralen Verbindungen die Versuche gelingen. Ein Zusammenbringen von auch noch so genau gemessenen Normallösungen genügt nicht, da sich auf diese Weise die nötige vollkommene Aequivalenz von Säure und Base nicht erreichen lässt. Häufiges Umkrystallisieren in Porzellan- oder besser in Platingefässen liefert ein brauchbares Salz, wenn nicht von vornherein ein Ueberschuss von Säure oder Base zugegen ist, in diesem Fall ist ein genügend reiner Zustand kaum zu erreichen. Glas-

gefässe dürfen zu Krystallisationen nicht verwandt werden, da heisse Salzlösungen aus dem Glase immer etwas Alkali aufnehmen.

Ein absolut neutrales Salz liess sich am zweckmässigsten durch längeres Erhitzen der Säure mit Baryumcarbonat gewinnen. Während ich anfangs die so gewonnene Barytsalzlösung auskrystallisieren liess und dann eine gewogene Quantität des Salzes in Reaktion brachte, verwandte ich später mit demselben Erfolge direkt die filtrierte Lösung, die ich durch mehrtägiges Erhitzen einer in Wasser gelösten oder verteilten gewogenen Menge der Säure mit überschüssigem, fein pulverisiertem und aufgeschlämmten Baryumcarbonat erhielt. Die Neutralisationen wurden stets in Platingefässen vorgenommen; bei flüchtigen Säuren bediente ich mich einer Platinretorte, die mit einem Platin-Rücklaufkühler verbunden war.

Manchmal konnten die Baryumsalze zu den Versuchen nicht verwandt werden, da einige Säuren mit Baryum Salze lieferten, die in der benutzten Alkoholmischung zu wenig löslich waren. In diesem Fall wurde eine gewogene Menge des Baryumsalzes mit der theoretisch berechneten Menge Kaliumsulfat, welches vorher auf seine Indifferenz gegen Oxyanthrachinon geprüft war, umgesetzt, nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade filtriert und so eine direkt verwendbare Lösung des Kaliumsalzes erhalten.

Der Gleichgewichtszustand, welcher nach Hinzugeben von Oxyanthrachinonlösung zur Lösung des Baryum- resp. Kaliumsalzes eintritt, wird ermittelt durch spectrophotometrische Messung des gebildeten Oxyanthrachinon-Baryum resp. Kalium zufolge der Gleichung $c = A\,E$, wobei A das Absorptionsverhältnis, eine von Vierordt eingeführte Konstante, ist, und E den Extinctionskoefficienten bedeutet, eine unmittelbar aus dem Drehungswinkel abzuleitende Grösse. Die Konstante A bedeutet den Quotienten des Extinctionskoefficienten einer lichtabsorbierenden Flüssigkeit in die Concentration derselben und dient zur Ermittelung jeder anderen Concentration, sobald sie einmal für eine bestimmte Substanz und eine gewisse Spectralregion festgestellt ist.

Zur Kennzeichnung des Spectralortes, an dem ich meine Beobachtungen mit Oxyanthrachinon ausgeführt habe, bemerke ich, dass der Alhidadenzeiger des von mir benutzten Spectrophotometers auf Teilstrich 27,0 und der linke Okularschieber auf Teilstrich 0,75 eingestellt war, während der rechte Okularschieber auf 0 stand.

Bei Beobachtung der Fraunhofer'schen Linien fand ich die Linie

G	bei	der	Alhidadenstellung	43,5
F	„	„	„	30,8
b	„	„	„	26,0
E	„	„	„	24,8
D	„	„	„	18,0
C	„	„	„	13,5

Zur Kontrolle wurde noch D durch die gelbe Natriumlinie und C und F durch die Linien H_α und H_β bestimmt und gefunden:

F	bei	der	Alhidadenstellung	30,75
D	„	„	„	17,9
C	„	„	„	13,25

Ferner lag die Linie Li_α bei 12,4 und Tl_α bei 23,5.

Diese Alhidadenstellungen beziehen sich auf Beobachtungen an der rechten Schieberschneide. Bei Beobachtungen an der linken Schneide musste der Alhidadenzeiger um je 1,4 Teilstriche aufwärts verstellt werden.

Aus diesen Daten habe ich unter Benutzung der von Krüss[1]) aufgestellten „Tafel zur Auffindung von Wellenlängen" den der Alhidadenstellung 27,0 entsprechenden Spectralort begrenzt gefunden durch die in Milliontel Millimeter ausgedrückten Wellenlängen $\lambda = 511{,}6$ und $\lambda^1 = 521{,}2$.

Um den Umsatz in meinen Lösungen berechnen zu können, musste ich zunächst das Absorptionsverhältnis des Baryumsalzes des Oxyanthrachinon feststellen, stiess aber hierbei auf die Schwierigkeit, dass sich bei einer aus überschüssigem Barytwasser und alkoholischer Oxyanthrachinon-

[1]) G. und H. Krüss: Kolorimetrie und Quantitative Spectralanalyse, Hamburg und Leipzig bei Leop. Voss 1891, pag. 2884 ff.

lösung bereiteten Flüssigkeit Baryumcarbonat ausscheidet, wodurch eine Trübung entsteht, die eine richtige Beobachtung unmöglich macht.

Hiernach wäre ich gezwungen gewesen, das Arbeiten mit Baryumsalzlösungen aufzugeben und nur Kalium- oder Natriumsalze zu verwenden, wenn sich nicht gezeigt hätte, dass das Absorptionsvermögen der verschiedensten Oxyanthrachinonsalze dasselbe ist.

Zu meinen sämtlichen Versuchen verwandte ich eine Oxyanthrachinonlösung in 96prozentigem Alkohol, die zwei Milligrammäquivalente Oxyanthrachinon, das sind 0,4469 g, im Liter enthielt.

Behufs Feststellung der Absorptionsverhältnisse wurden von dieser Lösung 25^{cc} in ein 50^{cc} haltendes Kölbchen gegeben, sodann ungefähr der 1000fache Betrag der theoretisch erforderlichen Quantität der betreffenden, in Wasser gelösten Base hinzugefügt und schliesslich bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Aus dieser Lösung, die zum Beobachten zu intensiv gefärbt war, wurden dann durch Verdünnung mit 48prozentigem Alkohol geeignete Concentrationen hergestellt.

In folgenden kleinen Tabellen gebe ich die Werte von A für das Natrium-, Kalium-, Ammonium- und Piperidinsalz des Oxyanthrachinon, gemessen in einer Schulz'schen Zelle, deren Klotz eine Dicke von 1,9776 cm hatte.

Die erste Spalte giebt die in Milligrammäquivalenten im Liter ausgedrückte Konzentration c an, die zweite den Drehungswinkel φ, die dritte den daraus berechneten Extinctionscoefficienten E, und die vierte endlich das Absorptionsverhältnis A.

Oxyanthrachinon-Natrium.

c	φ	E	A
0,044643	$44^0\ 12^1$	0,28906	0,15444
0,089285	$59^0\ 12^1$	0,58138	0,15358

Mittel = 0,15401.

Oxyanthrachinon-Kalium.

C	φ	E	A
0,05	46° 24′	0,32278	0,15490
0,1	61° 24′	0,63988	0,15628

Mittel = 0,15559.

Oxyanthrachinon-Ammonium.

C	φ	E	A
0,044643	44° 6′	0,28760	0,15523
0,089285	58° 48′	0,57130	0,15628

Mittel = 0,15575.

Oxyanthrachinon-Piperidin.

C	φ	E	A
0,0625	51° 30′	0,41170	0,15181
0,125	66° 36′	0,80210	0,15581

Mittel = 0,15381.

Wie man sieht, stimmt A für sämtliche vier Salze auffallend gut überein, und da ich später noch indirekt beweisen werde, dass auch die Absorptionsverhältnisse von Oxyanthrachinon-Baryum und -Kalium einander gleich sind, so lässt sich nichts dagegen einwenden, dass ich, wie ich es stets bei den Berechnungen gethan habe, die für Oxyanthrachinon-Natrium ermittelten Werte von A auf das Baryumsalz des Oxyanthrachinons übertrug.

Ausser der bereits erwähnten Schulz'schen Zelle verwandte ich noch eine solche mit 0,9896 cm und eine mit

0,4909 cm Klotzstärke. Ich werde in der Folge diese drei Zellen nach ihrer Klotzstärke als grosse Zelle, gr. Z (1,9776 cm), mittlere Zelle, m. Z. (0,9896 cm) und kleine Zelle, kl. Z. (0,4909 cm) bezeichnen.

Für die Versuche mit Oxyanthrachinon benutzte ich ausser der grossen Zelle nur noch die mittlere, in der ich für Oxyanthrachinon-Natrium folgendes Absorptionsverhältnis fand:

Oxyanthrachinon-Natrium

m. Z.

C	φ	E	A
0,089285	44° 24′	0,29202	0,30575
0,17857	59° 12′	0,58138	0,30715

Mittel = 0,30645.

Allen Berechnungen, die sich auf die Versuche mit Oxyanthrachinon beziehen, sind die für Oxyanthrachinon-Natrium beobachteten Mittelwerte für A zu Grunde gelegt, also für die grosse Zelle 0,15401 und für die mittlere 0,30645. Um diese beiden Werte auf ihre gegenseitige Uebereinstimmung zu prüfen, muss der Einfluss der Zelle eliminiert werden, wie es durch die Multiplikation mit der Klotzdicke der bezüglichen Zellen geschieht. Da nun

$$0{,}15401 \cdot 1{,}9776 = 0{,}30447 \text{ und}$$
$$0{,}30645 \cdot 0{,}9896 = 0{,}30326$$

ist, so zeigt sich, der Theorie entsprechend, eine vollständige Uebereinstimmung der Absorptionsverhältnisse.

Bezüglich der Versuche selbst ist noch zu erwähnen, dass immer die gleiche Quantität Oxyanthrachinon in Reaktion gebracht wurde, während die Salzmengen variirt wurden. Ich verfuhr gewöhnlich so, dass ich je 25^{cc} der 2 Miligramm-äquivalente enthaltenden Oxyantrachinonlösung mit 3, 6, 12 und 24^{cc} einer Barytsalzlösung von bekanntem Gehalt zusammenbrachte und mit Wasser bis zur Marke auffüllte, wodurch ich eine Serie von Lösungen erhielt, die schon dem blossen Auge eine deutliche Zunahme von Oxyanthrachinon-

salz verrieten. Standen mir nur geringe Mengen Säure zur Verfügung, so benutzte ich ein nur 20^{cc} fassendes Kölbchen, in welchem ich dann in ganz analoger Weise zu je 10^{cc} Indicatorlösung 1, 2, 4 und 8^{cc} Salzlösung gab. In jedem Fall wurde 1 Milligrammäquivalent Oxyanthrachinon im Liter in Anwendung gebracht. Durch quantitative Ermittelung des gebildeten Oxyanthrachinonsalzes mittelst des Hüfnerschen Spectrophotometers liess sich dann durch eine einfache Rechnung finden, wieviel Oxyanthrachinon und wieviel zugesetztes Salz unverändert geblieben und wie viel Säure in Freiheit war. Ich führte diese Rechnung zweckmässig gleich mit Milligrammäquivalenten aus und erhielt so Zahlen, die ich direkt auf ihre Uebereinstimmung mit dem Guldberg-Waageschen Gesetz prüfen konnte, welches ja, wie ich es vorher allgemein ausgeführt habe, folgende Bedingung verlangt.

$$\sqrt{\frac{(\text{Salz der Säure}) \times (\text{Oxyanthrachinon})}{(\text{Oxyanthrachinonsalz}) \times (\text{Säure})}} = \varkappa.$$

Die zu meinen Versuchen verwandten Säuren entstammen, wenn die Herkunft nicht besonders vermerkt ist, den zuverlässigen Fabriken von C. A. F. Kahlbann in Berlin, H. Trommsdorf in Erfurt und Theodor Schuchardt in Görlitz. Sie sind stets als durchaus rein bezogen und durch Schmelzpunkts-, resp Siedepunktsbestimmung, wo es angieng, auch durch Titrieren von mir kontrolliert worden. Ich will noch bemerken, dass man eine so peinliche Aufmerksamkeit auf die Reinheit der Säuren, wie sie bei der elektrischen Methode nötig ist, hier nicht verwenden braucht, da Verunreinigungen bis zu 1 % den Wert für $\varkappa$ nur unwesentlich beeinflussen würden.

Nachstehend gebe ich die mit ameisensaurem Baryum erhaltenen Resultate und bemerke, dass alle Angaben hier wie auch in den folgenden Tabellen in Milligrammäquivalenten gemacht sind und sich auf 1 Liter Flüssigkeit beziehen. „Ameisens-ba“ bedeutet, dass das Aequivalentgewicht $= {}^1/_2$ Ba $(HC\,00)_2$ in Rechnung gebracht ist. Die Menge des angewandten Oxyanthrachinon ist, wie bereits erwähnt, in allen Versuchen $= 1$ und daher nicht besonders angegeben. „η“ bedeutet den beobachteten Drehungswinkel als Mittel aus mehreren Ablesungen.

Ameisensäure I.

gr. Z.

Angewandt Ameisensäure	φ	Gleichgewichtszustand Oxyanthrachinon-ba	Ameisensäure	Oxyanthrachinon	Ameisensäure	$\varkappa$
8,974	46° 12′	0,04922	8,925	0,9508	0,04922	59,18
17,95	53° 0′	0,06793	17,88	0,9321	0,06793	60,09
35,90	59° 36′	0,09112	35,81	0,9089	0,09112	62,60
71,79	66° 42′	0,1241	71,67	0,8759	0,1241	63,86

Mittel = 61,43.

Die Konstanten der letzten Spalte stimmen innerhalb der Fehlergrenze überein.

Die Zahl $\varkappa$ giebt an, dass wenn in der benutzten Alkoholmischung gleichviel Aequivalente Oxyanthrachinon, Ameisensäure und Base zusammen treffen, $\varkappa$-Aequivalente Formiat auf je 1 Aequivalent Oxyanthrachinonsalz gebildet werden, dass also, kurz gesagt, Ameisensäure $\varkappa$mal stärker ist als Oxyanthrachinon.

Ameisensäure II.

gr. Z.

Angewandt Ameisensäure	φ	Gleichgewichtszustand Oxyanthrachinon-ba	Ameisensäure	Oxyanthrachinon	Ameisensäure	$\varkappa$
14,20	50° 12′	0,05968	14,14	0,9403	0,05968	61,10
28,40	57° 12′	0,08201	28,32	0,9180	0,08201	62,18
56,81	64° 30′	0,1127	56,70	0,8873	0,1127	62,90
113,6	71° 30′	0,1536	113,5	0,8464	0,1536	63,82

Mittel = 62,50.

Ameisensäure = 61,97.

Während die Versuche der ersten Tabelle mit krystallisiertem ameisensaurem Baryum ausgeführt waren, wurde zu diesen der zweiten Tabelle das nach Kochen von Ameisensäure mit Baryumcarbonat erhaltene Filtrat direkt verwendet. Trotz der verschiedenen Methode ergiebt sich eine gute Uebereinstimmung. In beiden Beobachtungsreihen zeigt sich eine geringe Zunahme von $\varkappa$ mit steigender Concentration.

Essigsäure I.

gr. Z.

Angewandt	γ	Gleichgewichtszustand				$\varkappa$
Essigs-ba		Oxyanthrachinon-ba	Essigs-ba	Oxyanthrachinon	Essigsäure	
0,6	46° 48′	0,05070	0,5493	0,9493	0,05070	14,24
1,2	55° 6′	0,07469	1,125	0,9253	0,07469	13,66
2,4	61° 36′	0,09941	2,301	0,9006	0,09941	14,48
4,8	69° 24′	0,1397	4,660	0,8603	0,1397	14,33

Mittel = 14,18.

Essigsäure II.

gr. Z.

Angewandt	φ	Gleichgewichtszustand				$\varkappa$
Essigs-ba		Oxyanthrachinon-ba	Essigs-ba	Oxyanthrachinon	Essigsäure	
1,01	53° 12′	0,06856	0,9415	0,9315	0,06856	13,66
2,02	59° 30′	0,09072	1,929	0,9093	0,09072	14,60
4,04	66° 48′	0,1246	3,915	0,8754	0,1246	14,85
8,08	74° 6′	0,1732	7,907	0,8268	0,1732	14,76

Mittel = 14,47.

Essigsäure = 14,33.

Auch die Versuche mit Essigsäure waren nach beiden Methoden ausgeführt und haben ebenfalls gut übereinstimmende Resultate gegeben.

Die erhaltenen Durchschnittswerte für Ameisensäure und Essigsäure 61,97 und 14,33 besagen, dass bei Einwirkung gleicher Aequivalente Ameisensäure, Essigsäure und Base in dem benutzten Alkoholgemisch sich 6197 Aequivalente ameisensaures auf 1433 essigsaures Salz bilden, das heisst, dass Ameisensäure 4,33 mal stärker als Essigsäure ist.

In der Folge habe ich mich meistens der zweiten Methode der Neutralisation bedient, da sie bequemer und schneller zum Ziele führt. Bei schwachen Säuren ist eine völlige Neutralisation erst durch 3—4tägiges Kochen auf dem Wasserbade zu erreichen.

Das geringste Abweichen von der Neutralität übt einen ganz bedeutenden Einfluss auf die Konstanten aus, die bei Vorhandensein von freier Säure steigende, bei Ueberwiegen von Alkali fallende Werte ergeben, also durchaus keine Uebereinstimmung zeigen. Erweisen sich die berechneten $\varkappa$-Werte als übereinstimmend, so hat man eigentlich dadurch schon eine genügende Garantie dafür, dass richtig gearbeitet worden ist.

Uebrigens lässt sich ungefähr bereits aus den erhaltenen Winkeln erkennen, ob die Berechnung gute Konstanten liefern wird, denn zwei Lösungen, bei denen die zugesetzten Salzmengen sich wie 1:2 verhalten, müssen eine Winkeldifferenz von ca. 7° zeigen, wenn sie übereinstimmende $\varkappa$-Werte ergeben sollen. Eine merklich kleinere Differenz ergiebt ein steigendes $\varkappa$ und deutet also auf Vorhandensein noch freier Säure, eine grössere, die umgekehrt ein fallendes $\varkappa$ ergeben würde, zeigt, dass die Salzlösung freie Base enthält, wie es vorkommen kann, wenn Alkali aus dem Glase oder Ammoniak aus der Luft aufgenommen ist.

Ich habe stets, wenn es die Menge der zu Gebote stehenden Säure erlaubte, zwei von einander unabhängige Versuche unter möglichst verschiedenen Verhältnissen ausgeführt und immer gut übereinstimmende Resultate erzielt.

Propionsäure I.

m. Z.

Angewandt	φ	Gleichgewichtszustand				$\varkappa$
Propionsba		Oxyanthrachinon-ba	Propionsba	Oxyanthrachinon	Propionsäure	
1,637	47° 6′	0,1024	1,534	0,8976	0,1024	11,46
3,274	54° 0′	0,1415	3,132	0,8586	0,1415	11,60
6,547	60° 54′	0,1919	6,355	0,8081	0,1919	11,80
13,09	68° 6′	0,2625	12,83	0,7375	0,2625	11,72

Mittel = 11,65.

Propionsäure II.

m. Z.

Angewandt	φ	Gleichgewichtszustand				$\varkappa$
Propionsba		Oxyanthrachinon-ba	Propionsba	Oxyanthrachinon	Propionsäure	
0,9264	41° 6′	0,07531	0,8511	0,9247	0,07531	11,78
1,853	48° 0′	0,1070	1,746	0,8931	0,1070	11,67
3,706	55° 12′	0,1493	3,556	0,8507	0,1493	11,65
7,411	62° 18′	0,2039	7,207	0,7961	0,2039	11,75

Mittel = 11,71.

Propionsäure = 11,68.

n. Buttersäure I

von Dr. Bannow[1]) aus dem fractionierten Aethylester dargestellt.

m. Z.

Angewandt	φ	Gleichgewichtszustand				$\varkappa$
Butters-ba		Oxyanthra-chinon-ba	Butters-ba	Oxyanthra-chinon	Butter-säure	
0,94	43° 36′	0,08590	0,8541	0,9141	0,08590	10,21
1,88	50° 6′	0,1182	1,762	0,8818	0,1182	10,54
3,76	57° 36′	0,1661	3,594	0,8339	0,1661	10,42
7,52	64° 30′	0,2243	7,296	0,7757	0,2243	10,59

Mittel = 10,44.

n. Buttersäure II.

m. Z.

Angewandt	φ	Gleichgewicktszustand				$\varkappa$
Butters-ba		Oxyanthra-chinon-ba	Butters-ba	Oxyanthra-chinon	Butter-säure	
1,893	50° 24′	0,1199	1,773	0,8801	0,1199	10,42
3,786	57° 30′	0,1654	3,621	0,8347	0,1654	10,51
7,573	64° 48′	0,2273	7,346	0,7727	0,2273	10,48
15,15	71° 24′	0,3042	14,84	0,6958	0,3042	10,56

Mittel = 10,49.

Buttersäure = 10,47.

[1]) Ber. 19b 2552.

Capronsäure I.

m. Z.

Angewandt Capronsäure	φ	Gleichgewichtszustand Oxyanthrachinon-Säure	Capronsäure	Oxyanthrachinon	Caprylsäure	$\varkappa$
1,298	50° 0′	0,1176	1,181	0,8824	0,1176	8,66
2,597	57° 24′	0,1646	2,432	0,8354	0,1646	8,65
5,193	64° 24′	0,2234	4,970	0,7766	0,2234	8,79
10,39	71° 12′	0,3014	10,09	0,6986	0,3014	8,79

Mittel = 8,72.

Capronsäure II.

m. Z.

Angewandt Capronsäure	φ	Gleichgewichtszustand Oxyanthrachinon-Säure	Capronsäure	Oxyanthrachinon	Caprylsäure	$\varkappa$
0,7034	43° 48′	0,08679	0,6167	0,9132	0,08679	8,64
1,407	51° 0′	0,1233	1,284	0,8767	0,1233	8,61
2,814	58° 0′	0,1690	2,645	0,8310	0,1690	8,77
5,628	65° 12′	0,2313	5,396	0,7687	0,2313	8,81

Mittel = 8,71.

Capronsäure = 8,72.

Caprylsäure I.

m. Z.

Angewandt Caprylsäure	φ	Gleichgewichtszustand Oxyanthrachinon-ba	Caprylsäure	Oxyanthrachinon	Caprylsäure	$\varkappa$
0,3913	40° 30′	0,07291	0,3184	0,9271	0,07291	7,45
0,7826	47° 12′	0,1029	0,6797	0,8971	0,1029	7,59
1,565	54° 18′	0,1434	1,422	0,8566	0,1434	7,69
3,130	61° 48′	0,1995	2,931	0,8005	0,1995	7,67

Mittel = 7,60.

Caprylsäure II.

m. Z.

Angewandt Caprylsäure	φ	Gleichgewichtszustand Oxyanthrachinon-ba	Caprylsäure	Oxyanthrachinon	Caprylsäure	$\varkappa$
0,4528	41° 42′	0,07777	0,3750	0,9222	0,07777	7,56
0,9056	48° 30′	0,1096	0,7960	0,8905	0,1096	7,69
1,811	56° 12′	0,1561	1,655	0,8439	0,1561	7,57
3,622	63° 0′	0,2102	3,412	0,7898	0,2102	7,81

Mittel = 7,66.

Caprylsäure = 7,63.

Die vorstehenden Versuche ergeben das interessante Resultat dass die normalen Fettsäuren mit steigendem Kohlenstoffgehalt an Stärke abnehmen. Es war dies eigentlich von vornherein auch gar nicht anders zu erwarten. Ostwald war durch seine elektrischen Versuche zu einem anderen Ergebnis gelangt. Nach ihm nimmt die Konstante nur für die drei ersten Glieder der Fettsäurereihe ab, während ihr Wert für die anderen sich unregelmässig auf und ab bewegt. Dass z. B. Buttersäure stärker als Propionsäure sein soll, bezeichnet indessen Ostwald selbst als eine auffallende Erscheinung.

Die beiden letzten Säuren waren von Dr. Ehrenberg, Leiter der chemischen Fabrik von H. Trommsdorf in Erfurt aus einem grösseren Vorrat fraktioniert und mir freundlichst zur Verfügung gestellt.

Isobuttersäure I.

m. Z.

Angewandt	φ	Gleichgewichtszustand				$\varkappa$
Isobutters-ba		Oxyanthra-chinon-ba	Isobutters-ba	Oxyanthra-chinon	Isobutter-säure	
1,134	49° 30′	0,1149	1,019	0,8851	0,1149	8,26
2,268	56° 48′	0,1603	2,108	0,8397	0,1603	8,30
4,536	64° 12′	0,2214	4,315	0,7786	0,2214	8,28
9,073	70° 30′	0,2921	8,781	0,7080	0,2921	8,54

Mittel = 8,37.

Isobuttersäure II.

m. Z.

Angewandt	φ	Gleichgewichtszustand				$\varkappa$
Isobutters-ba		Oxyanthra-chinon-ba	Isobutters-ba	Oxyanthra-chinon-ba	Isobutter-säure	
0,7068	45° 42¹	0,09555	0,6113	0,9045	0,09555	7,78
1,414	52° 18¹	0,1309	1,283	0,8691	0,1309	8,06
2,827	59° 30¹	0,1805	2,647	0,8195	0,1805	8,16
5,654	66° 42¹	0,2469	5,408	0,7531	0,2469	8,18

Mittel = 8,05.

Isobuttersäure = 8,21.

Isobuttersäure, welche nach Ostwald ebenso stark ist als Buttersäure, steht hier der Buttersäure beträchtlich nach. Ihre Konstante liegt zwischen denen der Capronsäure und der Caprylsäure.

Sorbinsäure I.

m. Z.

Angewandt	φ	Gleichgewichtszustand				$\varkappa$
Sorbins-ba		Oxyanthra-chinon-ba	Sorbins-ba	Oxyanthra-chinon	Sorbin-säure	
2,340	48° 48¹	0,1111	2,229	0,8889	0,1111	12,70
4,680	55° 24¹	0,1506	4,530	0,8494	0,1506	13,02
9,361	62° 30¹	0,2057	9,155	0,7943	0,2057	13,11
18,72	69° 24¹	0,2780	18,44	0,7220	0,2780	13,12

Mittel = 12,99.

Sorbinsäure II.

m. Z.

Angewandt Sorbins-ba	φ	Gleichgewichtszustand Oxyanthrachinon-ba	Sorbins-ba	Oxyanthrachinon	Sorbinsäure	$\varkappa$
1,647	45° 0′	0,09225	1,555	0,9078	0,09225	12,88
3,294	51° 36′	0,1268	3,167	0,8733	0,1268	13,12
6,588	58° 48′	0,1751	6,413	0,8249	0,1751	13,14
13,18	66° 6′	0,2405	12,94	0,7595	0,2405	13,03

Sorbinsäure = 13,02. Mittel = 13,04.

Sorbinsäure ist die einzige ungesättigte Fettsäure, die ich untersuchte. Sie hat ebenfalls gut übereinstimmende Werte geliefert und überragt an Stärke die Capronsäure, aus der sie durch 4fache Wasserstoffabspaltung entstanden gedacht werden kann. Später wird sich ähnliches bei der Zimmtsäure und Phenylsäure zeigen. Auch dort verursacht die Abspaltung positiven Wasserstoffs eine Verstärkung der Säure.

Milchsäure I.

m. Z.

Angewandt Milchs-ba	φ	Gleichgewichtszustand Oxyanthrachinon-ba	Milchs-ba	Oxyanthrachinon	Milchsäure	$\varkappa$
10,92	42° 24′	0,08071	10,84	0,9193	0,08071	39,11
21,84	49° 18′	0,1138	21,73	0,8862	0,1138	38,55
43,68	55° 42′	0,1527	43,53	0,8473	0,1527	39,80
87,36	62° 48′	0,2084	87,15	0,7916	0,2084	39,86

Mittel = 39,33.

Milchsäure II.

m. Z.

Angewandt Milchs-ba	φ	Gleichgewichtszustand Oxyanthrachinon-ba	Milchs-ba	Oxyanthrachinon	Milchsäure	$\varkappa$
14,56	44° 30′	0,08995	14,47	0,9101	0,08995	40,34
29,12	51° 30′	0,1262	28,99	0,8738	0,1262	39,90
58,24	58° 12′	0,1705	58,07	0,8295	0,1705	40,70
116,5	65° 0′	0,2293	116,3	0,7707	0,2293	41,28

Mittel = 40,55.

Milchsäure = 39,94.

α-Oxyisobuttersäure I.

m. Z.

Angewandt α-Oxyisobutters-ba	φ	Gleichgewichtszustand Oxyanthrachinon-ba	Oxyisobutters-ba	Oxyanthrachinon	Oxyisobuttersäure	$\varkappa$
11,14	43° 0′	0,08328	11,06	0,9167	0,08328	38,18
22,28	50° 6′	0,1182	22,16	0,8818	0,1182	37,40
44,56	56° 54′	0,1610	44,40	0,8390	0,1610	37,90
89,12	64° 18′	0,2224	88,90	0,7776	0,2224	37,38

Mittel = 37,71.

α-Oxyisobuttersäure II.

m. Z.

Angewandt α-Oxyisobutters-ba	φ	Gleichgewichtszustand Oxyanthrachinon-ba	Oxyisobutters-ba	Oxyanthrachinon	Oxyisobuttersäure	κ
17,34	47° 18¹	0,1034	17,24	0,8966	0,1034	38,02
34,68	54° 24¹	0 1440	34,54	0,8560	0,1440	37,74
69,36	61° 6¹	0,1936	69,17	0,8065	0,1936	38,58
138,7	68° 12¹	0,2637	138,5	0,7363	0,2637	38,30

Mittel = 38,16.

α-Oxyisobuttersäure = 37,94.

In beiden Säuren hat die Hydroxylgruppe, wie zu erwarten war, eine wesentliche Verstärkung hervorgerufen.

Mandelsäure I.

gr. Z.

Angewandt Mandelsba	φ	Gleichgewichtszustand Oxyanthrachinon-ba	Mandelsba	Oxyanthrachinon	Mandelsäure	κ
8,606	47° 12¹	0,05170	8,554	0,9483	0,05170	55,09
17,21	54° 48¹	0,07369	17,14	0,9263	0,07369	54,07
34,42	60° 54¹	0,09643	34,33	0,9036	0,09643	57,75
68,85	68° 12¹	0,1325	68,72	0,8675	0,1325	58,26

Mittel = 56,24.

Mandelsäure II.

m. Z.

Angewandt Mandelsba	φ	Gleichgewichtszustand Oxyanthrachinon-ba	Mandelsba	Oxyanthrachinon	Mandelsäure	$\varkappa$
8,606	46° 54′	0,05095	8,555	0,9491	0,05095	55,92
17,21	53° 36′	0,06981	17,14	0,9302	0,06981	57,20
34,42	61° 12′	0,09769	34,33	0,9023	0,09769	57,00
68,85	68° 12′	0,1325	68,72	0,8675	0,1325	58,26

Mandelsäure = 56,67. Mittel = 57,10.

Zu diesen Versuchen mit Mandelsäure waren Lösungen von wiederholt umkrystallisirtem Baryumsalz verwendet worden. Eine Neutralisation durch längeres Kochen der Säure mit Baryumcarbonat im Platingefäss herbeizuführen, war hier nicht geraten, weil nachgewiesen wurde, dass hierbei eine Zersetzung zu Benzaldehyd und ameisensaurem Salz erfolgt.

Zimmtsäure I.

m. Z.

Angewandt Zimmtsba	φ	Gleichgewichtszustand Oxyanthrachinon-ba	Zimmtsba	Oxyanthrachinon	Zimmtsäure	$\varkappa$
2,57	43° 24′	0,08502	2,485	0,9150	0,08502	17,73
5,14	50° 6′	0,1182	5,022	0,8818	0,1182	17,80
10,28	57° 6′	0,1625	10,12	0,8375	0,1625	17,92
20,56	64° 6′	0,2205	20,34	0,7795	0,2205	18,06

Mittel = 17,88.

Zimmtsäure II.

m. Z.

Angewandt Zimmtsba	φ	Gleichgewichtszustand Oxyanthrachinon-ba	Zimmtsba	Oxyanthrachinon	Zimmtsäure	$\varkappa$
2,004	40° 42′	0,07370	1,930	0,9263	0,07370	18,14
4,008	48° 6′	0,1075	3,901	0,8925	0,1075	17,36
8,016	55° 6′	0,1486	7,867	0,8514	0,1486	17,40
16,03	62° 12′	0,2030	15,83	0,7970	0,2030	17,50

Mittel = 17,60.

Zimmtsäure = 17,72.

Phenylpropionsäure I. (Hydrozimmtsäure)

m. Z.

Angewandt Phenylpropionsba	φ	Gleichgewichtszustand Oxyanthrachinon-ba	Phenylpropionsba	Oxyanthrachinon	Phenylpropionsäure	$\varkappa$
1,374	41° 36′	0,07736	1,297	0,9226	0,07736	14,14
2,748	48° 30′	0,1096	2,638	0,8905	0,1096	13,99
5,496	55° 30′	0,1513	5,345	0,8487	0,1513	14,07
10,99	63° 24′	0,2139	10,78	0,7861	0,2139	13,61

Mittel = 13,95.

Phenylpropionsäure II.

m. Z.

Angewandt Phenylpropions-ba	φ	Gleichgewichtszustand Oxyanthrachinon-ba	Phenylpropions-ba	Oxyanthrachinon	Phenylpropionsäure	$\varkappa$
2,374	47° 6′	0,1024	2,271	0,8976	0,1024	13,98
4,747	54° 12′	0,1427	4,605	0,8573	0,1427	13,92
9,495	61° 6′	0,1936	9,301	0,8065	0,1936	14,15
18,99	68° 30′	0,2672	18,72	0,7328	0,2672	13,81

Mittel = 13,97.

Phenylpropionsäure = 13,96.

Wie bereits unter Sorbinsäure erwähnt wurde, bestätigt die Untersuchung die theoretische Erwägung, dass durch Anlagerung von Wasserstoff an eine ungesättigte Säure eine Säure schwächeren Charakters resultiert.

Im Anschluss an diese beiden Versuchsreihen über Phenylpropionsäure, die ja recht gut übereinstimmende Werte gegeben haben, glaube ich einige fernere Beobachtungen über dieselbe Säure mit abweichendem Resultat nicht vorenthalten zu dürfen, umsomehr als hier die Verhältnisse ähnliche zu sein scheinen, wie sie später bei der anolog konstituierten Phenylessigsäure genauer ausgeführt werden sollen. Ich wurde nämlich einmal im Verlauf dieser optischen Untersuchungen durch anderweitige Arbeit derart in Anspruch genommen, dass bei einem Versuch mit Phenylpropionsäure, den ich gerade in Arbeit hatte, die Säure nicht 3—4 Tage, sondern ebenso viele Wochen auf dem Wasserbade mit Baryumcarbonat zur Neutralisation stehen bleiben musste. Als ich nach dieser langen Zeit die Mischungen des so erhaltenen Baryumsalzes mit Oxyanthrachinon vornahm, erhielt ich bei sofortiger Beobach-

tung einen Wert für $\varkappa$, der um ca. zwei Einheiten niedriger war, als die beiden vorher angeführten, wie es die folgende Tabelle zeigt.

Phenylpropionsäure III.

m. Z.

Angewandt Phenylpropions-ba	φ	Gleichgewichtszustand Oxyanthrachinon-ba	Phenylpropions-ba	Oxyanthrachinon	Phenylpropionsäure	$\varkappa$
2,193	49° 48′	0,1165	2,076	0,8835	0,1165	11,62
4,386	56° 18′	0,1568	4,229	0,8432	0,1568	12,04
8,772	63° 48′	0,2176	8,555	0,7824	0,2176	11,89
17,55	70° 30′	0,2921	17,25	0,7080	0,2921	11,97

Mittel = 11,88.

Als ich nach 24 Stunden die Mischungen noch einmal beobachtete, hatte sich eine wesentliche Änderung nicht ergeben, wie aus der nächsten Tabelle ersichtlich ist.

Phenylpropionsäure IV.

m. Z.

Angewandt Phenylpropions-ba	φ	Gleichgewichtszustand Oxyanthrachinon-ba	Phenylpropions-ba	Oxyanthrachinon	Phenylpropionsäure	$\varkappa$
2,193	49° 24′	0,1144	2,079	0,8857	0,1144	11,86
4,386	56° 48′	0,1603	4,226	0,8397	0,1603	11,75
8,772	63° 18′	0,2130	8,559	0,7871	0,2130	12,18
17,55	70° 24′	0,2907	17,25	0,7093	0,2907	12,03

Mittel = 11,96.

Dagegen war, als ich nach 18 Tagen dieselben Mischungen an den beiden äussersten Konzentrationen noch einmal untersuchte, ein bedeutendes Anwachsen des z-Wertes zu konstatieren, und wie die nächste Tabelle zeigt, sind die nunmehr erhaltenen Werte sehr angenähert dieselben, wie sie Tabelle I und II lieferten.

Phenylpropionsäure V.

m. Z.

Angewandt. Phenylpropions-ba	φ	Gleichgewichtszustand				z
		Oxyanthrachinon-ba	Phenylpropions-ba	Oxyanthrachinon	Phenylpropionsäure	
2,193	46° 42′	0,1004	2,093	0,8996	0,1004	13,60
17,55	67° 24′	0,2546	17,29	0,7455	0,2546	14,10

Mittel = 13,85.

Schlussfolgerungen werden aus diesem merkwürdigen Verhalten erst gezogen werden können, wenn ein grösseres Beobachtungsmaterial vorliegt.

Sulfanilsäure I.

gr. Z.

Angewandt Sulfanils-ba	φ	Gleichgewichtszustand				z
		Oxyanthrachinon-ba	Sulfanils-ba	Oxyanthrachinon	Sulfanilsäure	
36,85	41° 48′	0,03929	36,82	0,9607	0,03929	151,3
73,71	49° 24′	0,05747	73,65	0,9425	0,05747	145,0
147,4	56° 36′	0,07986	147,3	0,9201	0,07986	146,0
—	—	—	—	—	—	—

Mittel = 147,4.

Sulfanilsäure II.

gr. Z.

Angewandt Sulfanils-ba	φ	Gleichgewichtszustand				$\varkappa$
		Oxyanthra-chinon-ba	Sulfanils-ba	Oxyanthra-chinon	Sulfanil-säure	
16,04	34° 30′	0,02588	16,02	0,9741	0,02588	152,6
32,09	40° 42′	0,03704	32,05	0,9630	0,03704	150,0
64,17	47° 48′	0,05323	64,12	0,9468	0,05323	146,4
128,3	55° 30′	0,07604	128,3	0,9240	0,07604	143,1

Mittel = 148,0.

Sulfanilsäure = 147,7.

Sulfanilsäure ist als einziger Repräsentant der aromatischen Sulfonsäuren untersucht und erweist sich als eine sehr starke Säure.

Von der folgenden Benzoesäure wurde unter I das Barytsalz, unter II das Kaliumsalz in Reaktion gebracht und mit beiden die gleichen Werte erhalten.

Benzoesäure I.

m. Z.

Angewandt Benzoes-ba	φ	Gleichgewichtszustand				$\varkappa$
		Oxyanthra-chinon-ba	Benzoes-ba	Oxyanthra-chinon	Benzoe-säure	
4,181	45° 6′	0,09271	4,088	0,9073	0,09271	20,77
8,362	52° 24′	0,1315	8,231	0,8685	0,1315	20,33
16,72	59° 18′	0,1790	16,55	0,8211	0,1790	20,59
33,45	66° 24′	0,2437	33,20	0,7563	0,2437	20,56

Mittel = 20,56.

Benzoesäure II.

m. Z.

Angewandt	φ	Gleichgewichtszustand				$\varkappa$
Benzoes-Kali		Oxyanthrachinon-K.	Benzoes-Kali	Oxyanthrachinon	Benzoesäure	
2,571	40° 54′	0,07451	2,497	0,9255	0,07451	20,40
5,142	47° 24′	0,1039	5,038	0,8961	0,1039	20,45
10,28	54° 48′	0,1466	10,14	0,8534	0,1466	20,05
20,57	61° 24′	0,1961	20,37	0,8039	0,1961	20,63

Mittel = 20,38.

An der Benzoesäure wurde die Geltung des Guldberg-Waage'schen Gesetzes auch in weiteren Grenzen geprüft.

Benzoesäure III.

gr. Z.

Angewandt	φ	Gleichgewichtszustand				$\varkappa$
Benzoes-ba		Oxyanthrachinon-ba	Benzoes-ba	Oxyanthrachinon	Benzoesäure	
0,5	38° 6′	0,03205	0,4680	0,9680	0,03205	20,99
1	45° 12′	0,04683	0,9532	0,9532	0,04683	20,35
2	52° 24′	0,06609	1,934	0,9339	0,06609	20,33

m. Z.

4	44° 12¹	0,08858	3,911	0,9114	0,08858	21,31
8	51° 18¹	0,1250	7,875	0,8750	0,1250	20,99
16	58° 18¹	0,1713	15,83	0,8287	0,1713	21,14
32	65° 0¹	0,2293	31,77	0,7708	0,2293	21,56
64	72° 12¹	0,3155	63,69	0,6845	0,3155	20,93

Mittel = 20,95.

Benzoesäure = 20,71.

Trotzdem sich hier die äussersten Konzentrationen wie 1:128 verhalten, stimmen die $\varkappa$-Werte recht gut überein.

Konzentriertere Lösungen liessen sich wegen zu geringer Löslichkeit des Baryumbenzoats nicht mehr herstellen, und verdünntere konnten in der zu Gebote stehenden Absorptionszelle nicht mehr mit genügender Sicherheit beobachtet werden.

α-Naphtoësäure I.

gr. Z.

Angewandt	φ	Gleichgewichtszustand				$\varkappa$
α-Naphtoësaur-ba		Oxyanthrachinon-ba	α-Naphtoëba	Oxyanthrachinon	α-Naphtoësäure	
1,286	46° 36¹	0,05020	1,236	0,9498	0,05020	21,57
2,572	53° 36¹	0,06981	2,502	0,9302	0,06981	21,85
5,143	60° 48¹	0,09601	5,047	0,9040	0,09601	22,25
10,29	68° 30¹	0,1343	10,15	0,8657	0,1343	22,07

Mittel = 21,94.

α-Naphtoësäure II.

gr. Z.

Angewandt α-Naphtoësaur-ba	φ	Gleichgewichtszustand Oxyanthrachinon-ba	α-Naphtoës--ba	Oxyanthrachinon	α-Naphtoësäure	x
1,096	45° 36¹	0,04778	1,048	0,9522	0,04778	20,91
2,192	52° 36¹	0,06670	2,125	0,9333	0,06670	21,11
4,384	59° 30¹	0,09072	4,293	0,9093	0,09072	21,78
8,768	67°30 ¹	0,1285	8,640	0,8715	0,1285	21,36

Mittel = 21,29.

α-Naphtoësäure = 21,62.

Die α-Naphtoësäure erweist sich hiernach als etwas stärker wie Benzoesäure.

o-Toluylsäure I.

m. Z.

Angewandt Toluyls-ba	φ	Gleichgewichtszustand Oxyanthrachinon-ba	Toluyls-ba	Oxyanthrachinon	Toluylsäure	x
7,985	50° 30¹	0,1204	7,864	0,8796	0,1204	21,84
15,97	57° 30¹	0,1654	15,81	0,8347	0,1654	21,96
31,94	64° 36¹	0,2253	31,71	0,7747	0,2253	21,99
63,88	71° 30¹	0,3055	63,57	0,6945	0,3055	21,75

Mittel = 21,88.

o-Toluylsäure II.

m. Z.

Angewandt Toluyls-ba	φ	Gleichgewichtszustand Oxyanthrachinon-ba	Toluyls-ba	Oxyanthrachinon	Toluylsäure	$\varkappa$
5,925	47° 42′	0,1054	5,820	0,8946	0,1054	21,65
11,85	54° 30′	0,1447	11,71	0,8553	0,1447	21,87
23,70	61° 30′	0,1970	23,50	0,8031	0,1970	22,06
47,40	68° 30′	0,2672	47,13	0,7328	0,2672	21,99

Mittel = 21,94.

o-Toluylsäure = 21,91.

m-Toluylsäure I.

m. Z.

Angewandt Toluyls-ba	φ	Gleichgewichtszustand Oxyanthrachinon-ba	Toluyls-ba	Oxyanthrachinon	Toluylsäure	$\varkappa$
2,890	45° 54′	0,09650	2,793	0,9035	0,09650	16,46
5,779	52° 54′	0,1346	5,645	0,8655	0,1346	16,42
11,56	59° 54′	0,1837	11,37	0,8163	0,1837	16,60
23,12	66° 30′	0,2447	22,87	0,7553	0,2447	16,99

Mittel = 16,62.

m-Toluylsäure II.

m. Z.

Angewandt Toluyls-ba	φ	Gleichgewichtszustand Oxyanthrachinon-ba	Toluyls-ba	Oxyanthrachinon	Toluylsäure	$\varkappa$
1,925	42° 0′	0,07902	1,846	0,9210	0,07902	16,52
3,850	48° 48′	0,1111	3,739	0,8889	0,1111	16,40
7,699	56° 18′	0,1568	7,542	0,8432	0,1568	16,08
15,40	63° 18′	0,2130	15,19	0,7871	0,2130	16,23

Mittel = 16,31.

m-Toluylsäure = 16,47.

p-Toluylsäure I.

m. Z.

Angewandt Toluyls-ba	φ	Gleichgewichtszustand Oxyanthrachinon-ba	Toluyls-ba	Oxyanthrachinon	Toluylsäure	$\varkappa$
2,935	47° 54′	0,1064	2,829	0,8936	0,1064	14,94
5,870	55° 24′	0,1506	5,720	0,8494	0,1506	14,63
11,74	61° 54′	0,2004	11,54	0,7996	0,2004	15,16
23,48	68° 54′	0,2720	23,21	0,7281	0,2720	15,11

Mittel = 14,96.

p-Toluylsäure II.

m. Z.

Angewandt	φ	Gleichgewichtszustand				$\varkappa$
Toluyls-ba		Oxyanthrachinon-ba	Toluyls-ba	Oxyanthrachinon	Toluylsäure	
1,747	42° 6′	0,07944	1,668	0,9206	0,07944	15,61
3,495	49° 0′	0,1122	3,383	0,8878	0,1122	15,43
6,990	56° 18′	0,1568	6,833	0,8432	0,1568	15,31
13,98	63° 12′	0,2120	13,77	0,7880	0,2120	15,53

Mittel = 15,47.

p-Toluylsäure = 15,22.

Die Affinitätsreihe der drei Toluylsäuren ist also hiernach: Ortho, Meta, Para, während Ostwald nach der elektrolytischen Leitfähigkeit findet: Ortho, Para, Meta, wobei allerdings seine Werte für die m- und p-Isomere fast gleich sind. Beide Methoden ergeben indes die o-Toluylsäure stärker als Benzoesäure, die beiden anderen Isomere derselben aber nachstehend.

Wie man diese auf den ersten Blick auffallende Erscheinung, dass das gleiche Radikal, in diesem Fall CH_3, einmal verstärkend, in anderer Stellung aber wieder schwächend wirkt, erklären kann, auch ohne eine Mitwirkung des Lösungsmittels anzunehmen, haben Lellmann und Gross[1]) gezeigt.

[1]) Ann. d. Chemie 260, 282 ff.

o-Amidobenzoesäure I.

m. Z.

Angewandt	φ	Gleichgewichtszustand				$\varkappa$
Amidobenzoes-ba		Oxyanthrachinon-ba	Amidobenzoes-ba	Oxyanthrachinon	Amidobenzoesäure	
0,7296	39° 6′	0,06749	0,6621	0,9325	0,06749	11,64
1,459	46° 12′	0,09794	1,361	0,9021	0,09794	11,31
2,918	53° 18′	0,1370	2,781	0,8630	0,1370	11,31
5,837	60° 12′	0,1861	5,651	0,8139	0,1861	11,52

Mittel = 11,45.

o-Amidobenzoesäure II.

m. Z.

Angewandt	φ	Gleichgewichtszustand				$\varkappa$
Amidobenzoes-ba		Oxyanthrachinon-ba	Amidobenzoes-ba	Oxyanthrachinon	Amidobenzoesäure	
1,14	43° 54′	0,08724	1,053	0,9128	0,08724	11,24
2,28	50° 54′	0,1227	2,157	0,8773	0,1227	11,21
4,56	57° 48′	0,1676	4,392	0,8325	0,1676	11,41
9,12	64° 48′	0,2273	8,893	0,7727	0,2273	11,53

Mittel = 11,35.

o-Amidobenzoesäure = 11,40.

m-Amidobenzoesäure I.

m. Z.

Angewandt	φ	Gleichgewichtszustand				$\varkappa$
Amidobenzoes-ba		Oxyanthrachinon-ba	Amidobenzoes-ba	Oxyanthrachinon	Amidobenzoesäure	
1,488	40° 24′	0,07251	1,416	0,9275	0,07251	15,79
2,976	47° 6′	0,1024	2,874	0,8976	0,1024	15,68
5,952	54° 24′	0,1440	5,808	0,8560	0,1440	15,48
11,90	61° 24′	0,1961	11,71	0,8039	0,1961	15,64

Mittel = 15,65.

m-Amidobenzoesäure II.

m. Z.

Angewandt	φ	Gleichgewichtszustand				$\varkappa$
Amidobenzoes-ba		Oxyanthrachinon-ba	Amidobenzoes-ba	Oxyanthrachinon	Amidobenzoesäure	
2,712	46° 36′	0,09990	2,612	0,9001	0,09990	15,35
5,424	53° 36′	0,1389	5,285	0,8611	0,1389	15,36
10,85	60° 30′	0,1886	10,66	0,8114	0,1886	15,60
21,70	67° 36′	0,2568	21,44	0,7432	0,2568	15,54

Mittel = 15,46.

m-Amidobenzoesäure = 15,56.

p-Amidobenzoesäure I.

m. Z.

Angewandt	φ	Gleichgewichtszustand				$\varkappa$
Amidobenzoes-ba		Oxyanthrachinon-ba	Amidobenzoes-ba	Oxyanthrachinon	Amidobenzoesäure	
1,018	50° 0′	0,1176	0,9003	0,8824	0,1176	7,57
2,035	57° 12′	0,1632	1,872	0,8368	0,1632	7,67
4,070	64° 6′	0,2205	3,850	0,7795	0,2205	7,86
8,141	70° 54′	0,2974	7,843	0,7026	0,2974	7,89

Mittel = 7,75.

p-Amidobenzoesäure II.

m. Z.

Angewandt	φ	Gleichgewichtszustand				$\varkappa$
Amidobenzoes-ba		Oxyanthrachinon-ba	Amidobenzoes-ba	Oxyanthrachinon	Amidobenzoesäure	
0,8836	49° 12′	0,1133	0,7703	0,8867	0,1133	7,30
1,767	56° 24′	0,1575	1,610	0,8425	0,1575	7,40
3,534	63° 24′	0,2139	3,321	0,7861	0,2139	7,55
7,069	70° 24′	0,2908	6,778	0,7093	0,2908	7,54

Mittel = 7,45.

p-Amidobenzoesäure = 7,60.

Es zeigt sich also, dass die drei Amidobenzoesäuren in der Reihenfolge: Meta, Ortho, Para, abnehmen und dass die m-Amidobenzoesäure stärker ist als Essigsäure. Nach Ostwald ergiebt das elektrische Messverfahren die Reihenfolge: Meta, Para, Ortho und lässt die m-Säure erheblich schwächer erscheinen als Essigsäure.

Die drei isomeren Pyridincarbonsäuren, von denen ich für die α-Isomere Herrn Prof. Skraup, für die p-Isomere Herrn Prof. Weidel zu Danke verpflichtet bin, ergaben folgendes Resultat:

Picolinsäure I.

m. Z.

Angewandt Picolins-ba	φ	Gleichgewichtszustand Oxyanthrachinon-ba	Picolins-ba	Oxyanthrachinon	Picolinsäure	κ
1,122	34° 0′	0,04991	1,072	0,9501	0,04991	20,20
2,244	41° 0′	0,07491	2,169	0,9251	0,07491	18,91
4,487	47° 42′	0,1054	4,382	0,8946	0,1054	18,78
8,974	54° 12′	0,1427	8,832	0,8573	0,1427	19,28

Mittel = 19,29.

Picolinsäure II.

m. Z.

Angewandt Picolins-ba	φ	Gleichgewichtszustand Oxyanthrachinon-ba	Picolins-ba	Oxyanthrachinon	Picolinsäure	κ
2,819	43° 0′	0,08328	2,735	0,9167	0,08328	19,02
5,637	51° 0′	0,1233	5,514	0,8767	0,1233	17,84
11,28	57° 54′	0,1683	11,11	0,8317	0,1683	18,06
22,55	65° 12′	0,2313	22,32	0,7687	0,2313	17,90

Mittel = 18,21.

Picolinsäure = 18,75.

Nicotinsäure I.

gr. Z.

Angewandt Nicotins-ba	φ	Gleichgewichtszustand				$\varkappa$
		Oxyanthrachinon-ba	Nicotins-ba	Oxyanthrachinon	Nicotinsäure	
2,464	40° 12¹	0,03604	2,428	0,9640	0,03604	42,44
4,929	46° 54¹	0,05095	4,878	0,9491	0,05095	42,23
9,858	53° 42¹	0,07013	9,788	0,9299	0,07013	43,02
19,72	60° 36¹	0,09518	19,62	0,9048	0,09518	44,26

Mittel = 42,99.

Nicotinsäure II.

gr. Z.

Angewandt Nicotins-ba	φ	Gleichgewichtszustand				$\varkappa$
		Oxyanthrachinon-ba	Nicotins-ba	Oxyanthrachinon	Nicotinsäure	
4,094	45° 6¹	0,04659	4,047	0,9534	0,04659	42,16
8,187	52° 0¹	0,06489	8,123	0,9351	0,06489	42,47
16,38	59° 0¹	0,08876	16,29	0,9112	0,08876	43,72
32,75	66° 6¹	0,1209	32,63	0,8791	0,1209	44,31

Mittel = 43,17.

Von dieser Säure wurde auch noch das Kaliumsalz untersucht.

Nicotinsäure III.

gr. Z.

Angewandt	φ	Gleichgewichtszustand				$\varkappa$
Nicotins-K		Oxyanthrachinon-K	Nicotins-K	Oxyanthrachinon	Nicotinsäure	
2,159	38° 42′	0,03316	2,126	0,9668	0,03316	43,23
4,318	45° 36′	0,04778	4,270	0,9522	0,04778	42,20
8,635	52° 18′	0,06579	8,569	0,9342	0,06579	43,01
17,27	59° 42′	0,09152	17,18	0,9085	0,09152	43,16

Nicotinsäure = 43,02. Mittel = 42,90.

Wie bei der Benzoesäure, so erweist sich auch bei der Nicotinsäure die durch Anwendung des Kaliumsalzes erhaltene Constante als identisch mit der des Baryumsalzes, woraus weiter folgt, dass die Absorptionsverhältnisse von Oxyanthrachinon-Kalium und Baryum für den gewählten Spektralbezirk die gleichen sind.

Isonicotinsäure.

gr. Z.

Angewandt	φ	Gleichgewichtszustand				$\varkappa$
Isonicotins-ba		Oxyanthrachinon-ba	Isonicotins-ba	Oxyanthrachinon	Isonicotinsäure	
1,629	34° 30′	0,02588	1,603	0,9741	0,02588	48,30
3,259	40° 54′	0,03744	3,221	0,9626	0,03744	47,03
6,517	47° 42′	0,05297	6,464	0,9470	0,05297	46,71
13,03	54° 48′	0,07369	12,96	0,9263	0,07369	47,02
26,07	62° 0′	0,1012	25,97	0,8989	0,1012	47,76

Isonicotinsäure = 47,36. Mittel = 47,36.

Von der Isonicotinsäure konnte, da das Material nicht reichte, eine zweite Serie von Lösungen nicht gemacht werden, doch ist aus der guten Uebereinstimmung der 5 Lösungen ersichtlich, dass die Säure vollständig neutralisiert war.

Im Vergleich zu Ostwald's Constanten geben die drei Pyridincarbonsäuren erhebliche Abweichungen. Während nur die Picolinsäure der Benzoesäure ein wenig nachsteht, die beiden andern Isomere dieselbe aber merklich übertreffen, ist das elektrische Leitvermögen sämtlicher drei Isomere sehr viel schwächer als das der Benzoesäure. Ausserdem ergiebt sich nach der Reihe α, β, γ eine Zunahme der sauren Eigenschaften, während Ostwald nach der zunehmenden Leitfähigkeit die Reihe α-, γ-, β-Pyridincarbonsäure aufstellt.

Phenylpyridincarbonsäure I.

gr. Z.

Angewandt	φ	Gleichgewichtszustand				$\varkappa$
Phenylpyridincarbons-ba		Oxyanthrachinon-ba	Phenylpyridincarbons-ba	Oxyanthrachinon	Phenylpyridincarbonsäure	
2,14	46° 36′	0,05020	2,090	0,9498	0,05020	28,06
4,28	53° 36′	0,06981	4,210	0,9302	0,06981	28,34
8,56	60° 42′	0,09559	8,464	0,9044	0,09559	28,96
17,12	68° 24′	0,1337	16,99	0,8663	0,1337	28,70

Mittel = 28,52.

Phenylpyridincarbonsäure II.

gr. Z.

Angewandt	φ	Gleichgewichtszustand				$\varkappa$
Phenylpyridincarbons-ba		Oxyanthrachinon-ba	Phenylpyridincarbons-ba	Oxyanthrachinon	Phenylpyridincarbonsäure	
1,542	42° 48¹	0,04142	1,501	0,9586	0,04142	28,96
3,084	49° 36¹	0,05801	3,026	0,9420	0,05801	29,10
6,168	56° 36¹	0,07986	6,088	0,9201	0,07986	29,63
12,34	64° 0¹	0,1103	12,23	0,8897	0,1103	29,90

Mittel = 29,40.

Phenylpyridincarbonsäure = 28,96.

Dipyridilcarbonsäure.

gr. Z.

Angewandt	φ	Gleichgewichtszustand				$\varkappa$
Dipyridilcarbons-ba		Oxyanthrachinon-ba	Dipyridilcarbons-ba	Oxyanthrachinon	Dipyridilcarbons.	
1,758	37° 6¹	0,03025	1,727	0,9698	0,03025	42,78
3,515	42° 6¹	0,03992	3,475	0,9601	0,03992	45,75
7,03	49° 48¹	0,05856	6,971	0,9414	0,05856	43,80
14,06	57° 0¹	0,08128	13,98	0,9187	0,08128	44,09

Mittel = 44,11.

Dipyridilcarbonsäure = 44,11.

Diese beiden Säuren, die ich aus den betreffenden von Herrn Professor Skraup gütigst zur Verfügung gestellten Dicarbonsäuren durch Brenzreaktion darstellte, erweisen sich

gleichfalls stärker als Benzoesäure und weichen dadurch in ihren Werten wiederum erheblich von denen Ostwald's ab, der sie den drei einfachen Pyridincarbonsäuren analog schwächer als Benzoesäure fand.

Cinchoninsäure I.

gr. Z.

Angewandt Cinchoninsba	φ	Gleichgewichtszustand Oxyanthrachinon-ba	Cinchoninsba	Oxyanthrachinon	Cinchoninsäure	$\varkappa$
3,382	36° 54′	0,02990	3,352	0,9701	0,02990	60,33
6,764	43° 12′	0,04229	6,722	0,9577	0,04229	59,99
13,53	50° 0′	0,05912	13,47	0,9409	0,05912	60,08
27,06	57° 6′	0,08164	26,97	0,9184	0,08164	60,90

Mittel = 60,43.

Cinchoninsäure II.

gr. Z.

Angewandt Cinchoninsba	φ	Gleichgewichtszustand Oxyanthrachinon-ba	Cinchoninsba	Oxyanthrachinon	Cinchoninsäure	$\varkappa$
4,25	38° 30′	0,03279	4,217	0,9672	0,03279	61,60
8,50	44° 18′	0,04475	8,455	0,9553	0,04475	63,53
17,0	51° 24′	0,06311	16,94	0,9369	0,06311	63,12
34,0	58° 54′	0,08837	33,91	0,9116	0,08837	62,91

Mittel = 62,79.

Cinchoninsäure = 61,61.

Auch Cinchoninsäure tritt stark aus der von Ostwald aufgestellten Reihenfolge heraus.

Schon in der Phenylpropionsäure war eine Säure erkannt, deren Gleichgewichtszustand kein durchaus konstanter ist sondern je nach den Verhältnissen variieren kann. Noch deutlicher hat sich diese Veränderlichkeit bei der Phenylessigsäure bemerkbar gemacht. Es findet bei dieser Säure ein ähnliches Hin- und Herschwanken des Gleichgewichtes statt, wie es nach Lellmann und Gross einige Basen zeigen.

Als Phenylessigsäure in der gewöhnlichen Weise neutralisiert und mit Oxyanthrachinon zu einer Serie Lösungen gemischt war, ergaben sich nach sofortiger Beobachtung folgende Einstellungen:

Phenylessigsäure I.

m. Z.

Angewandt	φ	Gleichgewichtszustand				$\varkappa$
Phenylessigs-ba		Oxyanthrachinon-ba	Phenylessigs-ba	Oxyanthrachinon	Phenylessigsäure	
3,038	45° 12′	0,09319	2,945	0,9068	0,09319	17,54
6,077	52° 18′	0,1309	5,946	0,8691	0,1309	17,36
12,15	59° 12′	0,1782	11,98	0,8218	0,1782	17,61
24,31	66° 24′	0,2437	24,06	0,7563	0,2437	17,51

Mittel = 17,50.

Bei einem zweiten Versuch hatten die Lösungen kurze Zeit gestanden und ergaben nun weit höhere Werte für $\varkappa$.

Phenylessigsäure II.

m. Z.

Angewandt Phenylessigs-ba	φ	Gleichgewichtszustand Oxyanthrachinon-ba	Phenylessigs-ba	Oxyanthrachinon	Phenylessigsäure	$\varkappa$
5,364	46° 30¹	0,09941	5,265	0,9006	0,09942	21,90
10,73	53° 0¹	0,1352	10,59	0,8648	0,1352	22,39
21,46	60° 18¹	0,1869	21,27	0,8131	0,1869	22,25
42,91	67° 24¹	0,2546	42,66	0,7455	0,2546	22,15

Mittel = 22,17.

Um diese befremdende Erscheinung aufzuklären, wurden bei einer neuen Versuchsreihe die Beobachtungen an denselben Lösungen nach einiger Zeit wiederholt.

Es gab die sofortige Beobachtung ein mit Versuch I übereinstimmendes Resultat.

Phenylessigsäure III.

m. Z.

Angewandt Phenylessigs-ba	φ	Gleichgewichtszustand Oxyanthrachinon-ba	Phenylessigs-ba	Oxyanthrachinon	Phenylessigsäure	$\varkappa$
5,688	51° 24¹	0,1256	5,562	0,8744	0,1256	17,56
11,38	58° 12¹	0,1705	11,21	0,8295	0,1705	17,88
22,75	64° 54¹	0,2283	22,52	0,7717	0,2283	18,30
45,50	72° 0¹	0,3126	45,19	0,6874	0,3126	17,83

Mittel = 17,89.

Nach drei Tagen nochmals gemessen zeigte sich mit Ausnahme der dritten Lösung eine Uebereinstimmung mit Versuch II.

Phenylessigsäure IV.

m. Z.

Angewandt Phenylessigs.-ba	φ	Gleichgewichtszustand Oxyanthrachinon-ba	Phenylessigs-ba	Oxyanthrachinon	Phenylessigsäure	$\varkappa$
5,688	46° 18′	0,09843	5,590	0,9016	0,09843	22,80
11,38	53° 6′	0,1358	11,24	0,8642	0,1358	22,95
22,75	65° 0′	0,2293	22,52	0,7707	0,2293	18,20
45,50	66° 54′	0,2491	45,26	0,7510	0,2491	23,40

Die dritte Lösung hatte sich merkwürdiger Weise nicht verändert. Hiervon abgesehen, hätte man aus den bisherigen Ergebnissen schliessen können, dass bei der Phenylessigsäure sich der Gleichgewichtszustand erst nach einiger Zeit herstellt. Indes gab noch ein weiterer Versuch auch bei sofortiger Beobachtung hohe $\varkappa$-Werte.

Phenylessigsäure V.

m. Z.

Angewandt Phenylessigs.-ba	φ	Gleichgewichtszustand Oxyanthrachinon-ba	Phenylessigs.-ba	Oxyanthrachinon	Phenylessigsäure	$\varkappa$
5,832	47° 54′	0,1064	5,726	0,8936	0,1064	21,25
11,66	54° 30′	0,1447	11,52	0,8553	0,1447	21,70
23,33	61° 30′	0,1970	23,13	0,8031	0,1970	21,88
46,66	68° 24′	0,2660	46,39	0,7340	0,2660	21,94

Mittel = 21,69.

Dass auch Lösungen mit einem höheren Werte für $\varkappa$ nach einigem Stehen in solche von niedrigerem $\varkappa$-Wert übergehen können, zeigen die beiden nächsten Versuchsreihen.

Es wurden gleiche Lösungen unter VI sofort beobachtet, unter VII nach 6stündigem Stehen.

Phenylessigsäure VI.

m. Z.

Angewandt	φ	Gleichgewichtszustand				$\varkappa$
Phenylessigs.-ba		Oxyanthrachinon-ba	Phenylessigs.-ba	Oxyanthrachinon	Phenylessigsäure	
2,646	41° 24′	0,07653	2,570	0,9235	0,07653	20,12
5,292	48° 18′	0,1085	5,184	0,8915	0,1085	19,81
10,58	55° 12′	0,1493	10,44	0,8507	0,1493	19,95
21,17	62° 36′	0,2066	20,96	0,7934	0,2066	19,74

Mittel = 19,91.

Phenylessigsäure VII.

m. Z.

Angewandt	φ	Gleichgewichtszustand				$\varkappa$
Phenylessigs.-ba		Oxyanthrachinon-ba	Phenylessigs.-ba	Oxyanthrachinon	Phenylessigsäure	
2,646	44° 30′	0,08995	2,556	0,9101	0,08995	16,96
5,292	50° 42′	0,1216	5,170	0,8784	0,1216	17,53
10,58	56° 24′	0,1575	10,43	0,8425	0,1575	18,82
21,17	65° 30′	0,2343	20,93	0,7657	0,2343	17,09

Mittel = 17,60.

Schliesslich wurde noch das Baryumsalz kristallisiert dargestellt und auch hiervon Lösungen gemacht.

Phenylessigsäure VIII.

m. Z.

Angewandt	φ	Gleichgewichtszustand				$\varkappa$
Phenylessigs.-ba		Oxyanthrachinon-ba	Phenylessigs.-ba	Oxyanthrachinon	Phenylessigsäure	
1,913	52° 30¹	0,06639	1,847	0,9336	0,06639	19,80
3,826	60° 12¹	0,09354	3,733	0,9065	0,09354	19,70
7,652	67° 42¹	0,1296	7,522	0,8704	0,1296	19,74
15,30	75° 0¹	0,1808	15,12	0,8192	0,1808	19,47

Mittel = 19,68.

Diese Werte beziehen sich auf eine sofort nach der Mischung stattgefundene Messung. Es wurden auch an diesen Lösungen die Messungen nach einiger Zeit wiederholt, aber sowohl nach 24 Stunden als auch nach 18 Tagen hatte eine Veränderung nicht stattgefunden.

Eine Erklärung kann das merkwürdige Verhalten der Phenylessigsäure sowohl als der Phenylpropionsäure vielleicht durch die Annahme finden, dass diese Säuren befähigt sind, in zwei isomeren Zuständen vorzukommen, die in den Lösungen in einander übergehend, je nach dem Vorwiegen der einen oder andern Isomere die Affinitätskonstante verändern.

In der folgenden Tabelle habe ich die verschiedenen Säuren nach ihren Affinitätswerten zusammengestellt. Die Zahlen bedeuten die beobachteten Durchschnittswerte für $\varkappa$:

p-Amidobenzoesäure	. . . .	7,60
Caprylsäure	. . . .	7,63
Isobuttersäure	. . . .	8,21
Capronsäure	. . . .	8,72
Buttersäure	. . . .	10,47
o-Amidobenzoesäure	. . . .	11,40
Propionsäure	. . . .	11,68
Sorbinsäure	. . . .	13,02
Essigsäure	. . . .	14,33
p-Toluylsäure	. . . .	15,22
m-Amidobenzoesäure	. . . .	15,56
m-Toluylsäure	. . . .	16,47
Zimmtsäure	. . . .	17,72
Picolinsäure	. . . .	18,75
Benzoesäure	. . . .	20,71
α-Naphtoesäure	. . . .	21,62
o-Toluylsäure	. . . .	21,91
Phenylpyridincarbonsäure	. .	28,96
Oxyisobuttersäure	. . . .	37,94
Milchsäure	. . . .	39,94
Nicotinsäure	. . . .	43,02
Dipyridilcarbonsäure	. . . .	44,11
Isonicotinsäure	. . . .	47,36
Mandelsäure	. . . .	56,67
Cinchoninsäure	. . . .	61,61
Ameisensäure	. . . .	61,97
Sulfanilsäure	. . . .	147,7.

Es wurde vorher wiederholt auf die Unterschiede hingewiesen, die meine Constanten mit den Dissociacionsconstanten Ostwald's zeigen. Um einen recht übersichtlichen Vergleich dieser Verhältnisse zu ermöglichen, ist die anliegende Tabelle angefertigt, die an den Kreuzungsstellen der horizontalen und vertikalen Reihen das Verhältnis der von mir ermittelten Affinitätszahlen je zweier Säuren und darunter in demselben Felde in Klammern das Verhältniss der Dissociations-

constanten zu einander ergiebt. Es sind die von Ostwald als am wahrscheinlichsten bezeichneten Werte in Rechnung gebracht.

Aus dieser Zusammenstellung ist sehr leicht zu ersehen, wo Unterschiede in der Reihenfolge der Säuren vorhanden sind, nämlich immer dort, wo von den beiden in einem Felde enthaltenen Zahlen die eine grösser, die andere kleiner als 1 ist.

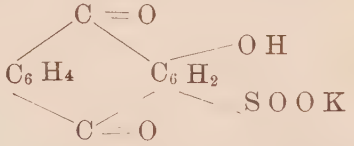
Während vorauszusehen war, dass die relativen Abstände stark verschieden sein würden, hätte man annehmen können, dass wenigstens die Reihenfolge der Säuren sich nach beiden Verfahren übereinstimmend ergeben hätte. Dass aber auch dieses nicht der Fall ist, scheint nach einigen Versuchen hauptsächlich in der Natur des Lösungsmittels begründet zu sein. Ostwald hat seine Versuche in wässeriger Lösung ausgeführt, ich habe in einem Gemisch von Alkohol und Wasser gearbeitet. Wie sehr allein diese Verschiedenheit im Verfahren auf die Resultate von Einfluss sein kann, davon kann man sich auch ohne Spectrophotometer leicht durch folgenden Versuch überzeugen.

Giebt man zu einer kalt gesättigten wässerigen Lösung von o-Nitrophenol soviel Baryumbenzoat, bis die Lösung deutlich intensiver gelb geworden ist (wobei man sich am besten eines Reagensglases bedient, in das man von oben hineinsieht), und fügt dann in einem gleich grossen Gefässe zu ebensoviel Nitrophenollösung eine dem Baryumbenzoat äquivalente Menge nicotinsaures Salz hinzu, so ist letztere Lösung stärker gefärbt als die erste und somit die Nicotinsäure, da sie mehr Base an das Nitrophenol abgiebt, schwächer als Benzoësäure, wie es auch Ostwald gefunden hat. Setzt man aber nun zu beiden Lösungen ein gleiches Volumen Alkohol, so beobachtet man das Umgekehrte; jetzt ist die Benzoësäure enthaltende Flüssigkeit stärker gefärbt und diese Säure somit schwächer als Nicotinsäure, wie es oben quantitativ mit Oxyanthrachinon von mir nachgewiesen ist.

Ferner habe ich bei der Neutralisation der Picolinsäure oft beobachtet, dass diese Säure in Wasser gelöst, durch Baryumcarbonat nur sehr schwer, erst nach 4 – 5tägigem Erhitzen auf dem Wasserbade, neutralisiert wird, während sie doch bei der Untersuchung in ungefähr 50prozentigem Alkohol

an Acidität fast der Benzoësäure gleichkommt, die in Wasser sich erheblich schneller sättigt.

Es war nun sehr interessant, auch durch quantitative Versuche festzustellen, inwieweit die in Wasser nach optischem Verfahren ermittelten quantitativen Werte mit den auf elektrischem Wege mit demselben Lösungsmittel erhaltenen übereinstimmen. Hierzu war jedoch o-Nithrophenol kein geeigneter Indicator, da das Absorptionsspectrum seiner Lösung von dem der Salze nicht genügend abweicht. Nach längerem vergeblichen Suchen fand ich indes in dem sauren Kaliumsalz der Sulfonsäure des m-Oxyanthrachinons die gewünschten Eigenschaften, da diese Verbindung in Wasser mit hellgelber Farbe ziemlich löslich und durch Aufnahme eines zweiten Atoms Kalium intensiv rotbraun gefärbt wird. Aus m-Oxyanthrachinon wurde nach der Vorschrift von v. Perger[1]) zunächst das saure Baryumsalz der m-Oxyanthrachinonsulfonsäure dargestellt, das sich vollkommen rein erhalten lässt, und dann von dieser Baryumverbindung eine gewogene Menge mit der äquivalenten Menge Kaliumsulfat umgesetzt und die filtrierte Lösung, die also die Verbindung



enthielt, auf ein bestimmtes Volumen gebracht.

Zur Bestimmung des Absorptionsverhältnisses der neutralen Kaliumsalzlösung wurde in der vorherbeschriebenen Weise verfahren und folgende Resultate erhalten:

gr. Z.

C	φ	E	A
0,06040	47° 54¹	0,3473	0,1739
0,1208	62° 48¹	0,6800	0,1776

Mittel = 0,1758.

[1]) Journal für prakt. Chemie 18,179.

m. Z.

C	φ	E	A
0,1208	47° 54¹	0,3473	0,3478
0,2416	62° 54¹	0,6829	0,3537

Mittel = 0,3508.

kl. Z.

C	φ	E	A
0,2416	47° 48¹	0,3456	0,6990
0,4832	62° 42¹	0,6770	0,7136

Mittel = 0,7063.

Auch hier stimmen die absoluten Werte

$$0{,}1758 \times 1{,}9776 = 0{,}3476$$
$$0{,}3508 \times 0{,}9896 = 0{,}3471$$
$$0{,}7063 \times 0{,}4909 = 0{,}3467$$

recht gut überein.

Die Beobachtung geschah in derselben Spectralregion wie bei Oxyanthrachinon.

Bei der Berechnung der Affinitätskonstanten musste ich eine kleine Correktion anbringen, da die Indicatorlösung am benutzten Spectralort selbst etwas Licht absorbiert. Da, wie ich feststellte, die Absorption = 0,01253 Milligrammäquivalente neutralem Salz entspricht, so musste von der bei jeder Lösung aus dem Winkel φ berechneten Conzentration eine entsprechende Zahl abgezogen werden.

Zu den Versuchen konnte die Baryumsalzlösung wegen der zu geringen Löslichkeit des oxyanthrachinonsulfonsauren Baryum nicht direkt verwandt werden, sondern musste erst mit Kaliumsulfat umgesetzt werden.

Die in Reaktion gebrachte Indicatormenge beträgt jedesmal 2,4158 Milligrammäquivalente und ist desshalb in den folgenden Berechnungstabellen nicht besonders angeführt.

Ameisensäure.

kl. Z.

Angewandt Ameisens-K	φ	Gleichgewichtszustand Neutr. Oxyanthrachinonsulfons-K	Ameisens-K	Saur. Oxyanthrachinonsulfons-K	Ameisensäure	$\varkappa$
20,0	36° 6′	0,1190	19,88	2,297	0,1190	56,78
40,0	43° 12′	0,1823	39,82	2,234	0,1823	51,73
80,0	54° 48′	0,3271	79,67	2,089	0,3271	39,44
160,0	65° 24′	0,5277	159,5	1,888	0,5277	32,89

Hier zeigt sich zunächst in sehr auffallender Weise mit zunehmender Salzmenge eine Abnahme des Wertes für $\varkappa$. Anfangs glaubte ich natürlich, dass die angewandte Salzlösung durch irgend ein Versehen alkalisch geworden wäre, doch überzeugte ich mich sehr bald durch Nebenversuche mit Oxyanthrachinon in ca. 50% Alkohol von der vollkommenen Neutralität derselben, so dass ich diese Abnahme nur der Wirkung des Wassers zuschreiben konnte. In der That zeigte sich bei allen weiter untersuchten Säuren dieselbe Erscheinung: mit zunehmender Verdünnung ergeben sie eine höhere Constante, werden also stärker.

Ich beschränke mich darauf, in den folgenden Tabellen nur die Berechnung der äussersten Conzentrationen anzuführen:

Benzoesäure.

m. Z.

Angewandt. Benzoes-K	φ	Gleichgewichtszustand Neutr. Oxyanthrachinonsulfons-K	Benzoes-K	Saur. Oxyanthrachinonsulfons-K	Benzoesäure	$\varkappa$
5,0	38° 30′	0,06252	4,938	2,353	0,06252	54,52
40,0	66° 48′	0,2725	39,73	2,143	0,2725	33,86

Zimmtsäure.

m. Z.

Angewandt Zimmts.-K	φ	Gleichgewichtszustand				$\varkappa$
		Neutr. Oxyanthrachinonsulfons-K	Zimmts-K	Saur. Oxyanthrachinonsulfons-K	Zimmtsäure	
5,0	50° 18′	0,1247	4,875	2,291	0,1247	26,80
40,0	73° 48′	0,3783	39,62	2,038	0,3783	23,77

Nicotinsäure.

m. Z.

Angewandt Nicotins-K	φ	Gleichgewichtszustand				$\varkappa$
		Neutr. Oxyanthrachinonsulfons-K	Nicotins-K	Saur. Oxyanthrachinonsulfons-K	Nicotinsäure	
2,159	47° 24′	0,1069	2,052	2,309	0,1069	20,36
17,27	73° 24′	0,3711	16,90	2,045	0,3711	15,84

Cinchoninsäure.

m. Z.

Angewandt Cinchonins-K	φ	Gleichgewichtszustand				$\varkappa$
		Neutr. Oxyanthrachinonsulfons-K	Cinchonins-K	Saur. Oxyanthrachinonsulfons-K	Cinchoninsäure	
1,333	41° 48′	0,07730	1,256	2,339	0,07730	22,17
10,66	67° 42′	0,2839	10,38	2,132	0,2839	16,57

Picolinsäure.

kl. Z.

Angewandt	φ	Gleichgewichtszustand				$\varkappa$
Picolins-K		Neutr. Oxyanthrachinonsulfons-K	Picolins-K	Saur. Oxyanthrachinonsulfons-K	Picolinsäure	
2,819	50° 36′	0,2676	2,551	2,148	0,2676	8,74
22,55	73° 48′	0,7747	21,78	1,641	0,7747	7,71

Auch bei diesen Säuren war die Neutralität der angewandten Salzlösung stets durch Nebenversuche mit Oxyanthrachinon in alkoholischer Lösung geprüft, so dass diese Versuche also das unzweifelhafte Ergebnis liefern, dass in wässeriger Lösung die Reaktion ganz hervorragend durch das Wasser beeinflusst wird, wodurch das Guldberg-Waage'sche Gesetz in der bisher angewandten einfachen Form nicht zur Geltung kommt. Die Affinität der Säuren ist in Wasser nicht constant, sondern nimmt mit der Verdünnung zu. Dies ist dieselbe Erscheinung, die Ostwald zum Aufgeben der früher von ihm angewandten Methoden der Affinitätsbestimmung führte, und die Arrhenius zu der Hypothese Veranlassung gab, dass bei unendlicher Verdünnung schliesslich alle Säuren gleich stark sein würden. Bezüglich dieser letzterwähnten Hypothese habe ich weiter unten zu erörternde experimentelle Untersuchungen gemacht, die dieselbe nicht zu bestätigen scheinen. Auch die vorliegenden Resultate sind nicht mit dieser Theorie in Einklang zu bringen, denn würde diese gelten, so müssten am meisten die schwachen Säuren durch den zunehmenden Einfluss des Wassers an Stärke gewinnen, die stärkeren Säuren indes, die ja ihrem Grenzwerte bereits näher sind, geringer beeinflusst werden. Abgesehen von der Zimmtsäure ist nun aber gerade das Umgekehrte der Fall.

Nachdem so nachgewiesen ist, dass das Fehlen eines Parallelismus zwischen Ostwalds und meinen Constanten bis zu einem gewissen Grade wenigstens auf der Verschieden-

artigkeit des Lösungsmittels beruht, habe ich noch einige weitere Versuche angestellt, um ebenfalls quantitativ die chemischen und elektrischen Resultate in demselben Lösungsmittel zu vergleichen, indem ich das Leitungsvermögen einiger Säuren in meinem Alkoholgemisch untersuchte. In diesem Lösungsmittel scheint es noch öfter als im Wasser vorzukommen, dass die nach Ostwalds Verfahren ermittelten $\varkappa$-Werte keine gute Uebereinstimmung unter einander zeigen; immerhin schienen die mit einigen Säuren gewonnenen Resultate zu einem Vergleiche brauchbar.

Die folgenden Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit sind genau nach Ostwalds Angaben ausgeführt, so dass ich auch bezüglich der Einzelheiten auf dessen ausführliche Abhandlungen verweisen darf. Es enthält also in den nachstehenden Tabellen die erste Spalte unter v die Verdünnung in Litern, die zweite unter μ die beobachtete molekulare Leitfähigkeit, die dritte unter 100 m den mit 100 multiplicierten aus μ und $\mu\infty$ berechneten Dissociationsgrad und die vierte endlich, die ebenfalls mit 100 multiplizierte Dissociationsconstante 100 k, berechnet nach der Formel: $k = \frac{m^2}{v\ (1\text{-}m).}$

K ist zum Schluss als Mittel der Werte von 100 k angegeben.

Essigsäure $\mu\infty = 364$.

v	μ	100 m	100 k
8	0,5897	0,162	0,0000329
16	0,8200	0,225	0,0000318
32	1,151	0,316	0,0000314
64	1,623	0,446	0,0000312
128	2,282	0,627	0,0000308
256	3,209	0,882	0,0000306
512	4,593	1,26	0,0000315

K = 0,0000315.

Oxyisobuttersäure $\mu\infty = 355$.

v	μ	100 m	100 k.
8	1,250	0,354	0,000157
16	1,767	0,498	0,000156
32	2,505	0,706	0,000157
64	3,492	0,984	0,000153
128	4,891	1,38	0,000150
256	6,804	1,92	0,000146
512	9,511	2,68	0,000144
1024	13,23	3,73	0,000141

K = 0,000150.

Benzoesäure

$\mu\infty = 356.$

v	μ	100 m	100 k.
16	0,9256	0,260	0,0000424
32	1,323	0,372	0,0000434
64	1,889	0,531	0,0000441
128	2,664	0,748	0,0000441
256	3,764	1,06	0,0000441
512	5,301	1,49	0,0000440
1024	7,509	2,11	0,0000444

K = 0,0000438.

o-Amidobenzoesäure

$\mu\infty = 355.$

v	μ	100 m	100 k.
16	0,4518	0,127	0,0000101
32	0,6561	0,185	0,0000107
64	0,9607	0,271	0,0000115
128	1,394	0,393	0,0000121
256	2,024	0,576	0,0000128

K = 0,0000114.

p-Amidobenzoesäure

$\mu\infty = 355$

v	μ	100 m	100 k.
16	0,3680	0,104	0,00000672
32	0,5038	0,142	0,00000630
64	0,7185	0,202	0,00000641
128	1,045	0,294	0,00000679
256	1,516	0,427	0,00000715

K = 0,00000668.

Picolinsäure

$\mu\infty = 357.$

v	μ	100 m	100 k.
32	1,516	0,425	0,0000567
64	2,130	0,597	0,0000559
128	2,997	0,840	0,0000555
256	4,173	1,17	0,0000540
512	5,748	1,61	0,0000515
1024	8,184	2,29	0,0000525

K = 0,0000544.

Nicotinsäure

$\mu\infty = 357.$

v	μ	100 m	100 k.
32	2,917	0,817	0,000210
64	4,150	1,16	0,000214
128	5,843	1,64	0,000237
256	8,693	2,44	0,000239
512	12,26	3,43	0,000239
1024	17,25	4,83	0,000240

K = 0,000225.

Cinchoninsäure

$\mu\infty = 355.$

v	μ	100 m	100 k.
64	5,788	1,63	0,000422
128	8,234	2,32	0,000440
256	11,67	3,29	0,000437
512	16,33	4,60	0,000433

K = 0,000433.

Diese Zahlen lassen zunächst erkennen, dass der Alkohol den grössten Einfluss auf das relative Leitungsvermögen der Säuren ausübt. Nicotinsäure und Cinchoninsäure z. B., die beide in Wasser die Electrizität schlechter leiten als Benzoe-

säure, erweisen sich in alkoholischer Lösung als bessere Leiter, geben also Constanten, die den auf chemischem Wege in demselben Lösungsmittel beobachteten Affinitätswerten bedeutend näher stehen, als die aus dem Leitungsvermögen in Wasser berechneten Zahlen.

Dass aber dennoch durchaus keine Uebereinstimmung stattfindet, geht aus der nachstehenden Tabelle hervor, in welcher in jedem Felde sich das Verhältnis der Affinitätsgrössen der betreffenden Säuren zu einander und darunter das Verhältnis der in demselben Lösungsmittel gefundenen Dissociationsconstanten zu einander angegeben findet.

	Essigsäure	Oxyisobuttersäure	Benzoesäure	o-Amidobenzoesäure	p-Amidobenzoesäure	Picolinsäure	Nicotinsäure	Cinchoninsäure
Essigsäure	—	2,65 4,78	1,44 1,39	0,796 0,363	0,530 0,212	1,31 1,73	3,00 7,16	4,30 13,8
Oxyisobuttersäure		—	0,544 0,291	0,301 0,076	0,200 0,0444	0,494 0,361	1,13 1,50	1,63 2,88
Benzoesäure			—	0,553 0,261	0,368 0,153	0,909 1,24	2,09 5,15	2,99 9,90
o-Amidobenzoesäure					0,667 0,584	1,65 4,76	3,78 19,7	5,41 37,9
p-Amidobenzoesäure					—	2,47 8,14	5,66 33,7	8,10 64,9
Picolinsäure						—	2,30 4,14	3,29 7,97
Nicotinsäure							—	1,43 1,92
Cinchonins.								—

Die aus dieser Tabelle ersichtlichen, zum Teil sehr bedeutenden Abweichungen lassen wieder vollständig klar erkennen, dass die Dissociationsconstanten auch in demselben Lösungsmittel zum chemischen Umsatz nicht in der gleichen Beziehung stehen, wie die Affinitätsconstanten.

Die durch die Konzentration bedingte Veränderlichkeit beruht nach der Dissociationshypothese bekanntlich darauf, dass bei sehr grosser Verdünnung alle Säuren völlig in Jonen gespalten, also die Dissociationsgrade sämtlicher Säuren einander gleich sein sollen. Da nun Dissociationsgrad und chemische Wirkung als identisch aufgefasst werden, so ist weiter gefolgert worden, dass von einer gewissen Concentration ab alle Säuren gleich stark seien. Ich habe schon erwähnt, dass gegen diese Folgerung die Resultate sprechen, die ich bei Ermittlung der Wirkungscoefficienten der Säuren in wässeriger Lösung erhielt. Auch eine besondere Untersuchung, die ich darauf anstellte und auf die ich im folgenden noch näher eingehen will, hat diesen Wiederspruch nur verschärft.

Wenn man zur Lösung eines geeigneten basischen Indicators, der mit Säuren Färbungen giebt, gleiche Aequivalente verschiedener Säuren hinzusetzt, so wird je nach der Stärke der Säure ein mehr oder weniger intensiver Farbenton entstehen. Misst man die Farbenintensität mittelst eines Spectrophotometers, so wird dieser Unterschied durch die beobachtete Winkeldifferenz gekennzeichnet. Wenn nun die verschiedenen Lösungen gleichmässig verdünnt werden, so muss, wenn die Säuren mit zunehmender Verdünnung an Stärke sich einander nähern sollen, auch dieser Unterschied im Farbenton mit der zunehmenden Verdünnung geringer, mithin auch die Winkeldifferenz kleiner werden.

Von solchen Erwägungen geleitet, stellte ich mit 4 Säuren vergleichende Versuche an.

Als brauchbarer Indicator erwiess sich Dimethylamidoazobenzolsulfonsäure die bekannt ist unter dem Namen Helianthin, und welche sich in Wasser mit gelbroter Farbe löst, während Säuren eine intensive Violettfärbung, die im hellgrün absorbiert, verursachen.

Mit Salzsäure übersättigte Lösungen ergaben in der Spectralregion $\lambda = 526{,}2 — \lambda' = 537{,}7$ folgende Absorptionsverhältnisse:

gr. Z.

C	φ	E	A
0,004688	51° 18′	0,4079	0,01149
0,009375	66° 24′	0,7951	0,01179

Mittel = 0,01164.

m. Z.

C	φ	E	A
0,09375	51° 24′	0,4098	0,02288
0,01875	66° 36′	0,8021	0,02337

Mittel = 0,02313.

kl. Z.

C	φ	E	A
0,01875	51° 36′	0,4163	0,04533
0,03750	66° 36′	0,8021	0,04675

Mittel = 0,04604.

Die absoluten Werte für A

$$0{,}01164 \times 1{,}9776 = 0{,}02302$$
$$0{,}02313 \times 0{,}9896 = 0{,}02289$$
$$0{,}04604 \times 0{,}4909 = 0{,}02260$$

zeigen gute Uebereinstimmung.

Zu den Versuchen verwandte ich eine Helianthinlösung, die 0,15 Milligramm-Aequivalente im Liter enthielt. Von dieser Lösung gab ich 75^{cc} in ein 100^{cc} fassendes Kölbchen, fügte 20^{cc} der zu vergleichenden $^1/_5$ normalen Säure hinzu und füllte dann bis zur Marke auf. Aus dieser so hergestellten Lösung, die also 0,1125 mg-Aequivalente Helianthin und 40 mg-Aequivalente Säure im Liter enthielt, wurden dann 25^{cc} mit der Pipette herausgenommen und wieder auf 100^{cc} ausgefüllt und mit dieser vierfach verdünnten Lösung dasselbe noch einmal wiederholt. So erhielt ich also 3 Lösungen, deren äusserste Concentrationen sich wie 1 : 16 verhielten.

Derartige Mischungen stellte ich nun her mit 4 beliebigen Säuren, wie Propionsäure, Essigsäure, Oxyisobuttersäure und Monochloressigsäure und beobachtete folgende Winkel:

Tabelle I.

Angewandt in mg Aequiv. Hel.	Säure	Propionsäure	d	Essigsäure	d	Oxyisobutters.	d	Monochloressigs.	
0,1125	40	63° 42¹	1° 48¹	65° 30¹	2° 36¹	68° 6¹	2° 36¹	70° 42¹	g. kl. Z.
0,02815	10	58° 12¹	4° 6¹	62° 18¹	5° 12¹	67° 30¹	4° 36¹	72° 6¹	m. Z.
0,00703	2,5	34° 30¹	5° 24°	39° 54¹	6° 24¹	46° 18¹	5° 54¹	52° 12¹	gr. Z.

„g. kl. Z.“ bedeutet eine ganz kleine Zelle mit einer Klotzdicke von 0,2200 cm

Unter d befinden sich die Winkeldifferenzen, und man sieht auf den ersten Blick, dass diese Differenzen nicht, wie es die Dissociationshypothese verlangt, abnehmen, sondern im Gegenteil mit steigender Verdünnung ganz erheblich grösser werden.

Die folgende Tabelle entspricht der vorhergehenden, enthält aber statt der Winkel die aus diesen berechneten Extinctionscoefficienten, die ja der Concentration proportional sind, und statt der Winkeldifferenzen die Quotienten der Extinctionscoefficienten „Q“.

Tabelle II.

Angewandt in mg Aequiv. Hel.	Säure	Propionsäure	Q	Essigsäure	Q	Oxyisobutters.	Q	Monochloressigs.	
0,1125	40	0,7071	1,08	0,7645	1,12	0,8566	1,12	0,9616	g. kl. Z.
0,02813	10	0,5565	1,20	0,6654	1,25	0,8343	1,23	1,0247	m. Z.
0,00703	2,5	0,1680	1,37	0,2302	1,40	0,3212	1,32	0,4252	gr. Z.

Da es bei diesen Versuchen nur auf relative Zahlen ankam, so glaubte ich mich mit der Berechnung der Extinctionscoefficienten begnügen zu dürfen. Bei genauer quantitativer Berechnung hätte noch die Assorption berücksichtigt werden müssen, die an der benutzten Spectralstelle die reine Helianthinlösung zeigt, wodurch, wie man leicht übersieht, die mit der Verdünnung zunehmenden Abstände noch grösser geworden wären. Aber auch so ist schon deutlich zu sehen, dass diese chemischen Thatsachen, soweit sie hier beobachtet sind, der mehrfach erwähnten Hypothese völlig widersprechen, und jedenfalls beweisen diese Versuche, dass der Wirkungscoefficient der Säuren und der Dissociationsgrad keineswegs identisch sind.

In derselben Weise ist schliesslich noch Monochloressigsäure mit Trichloressigsäure verglichen worden; es wurden jedoch hier die Mischungen bei gleicher Menge Helianthin mit nur 10 Milligrammäquivalent Säure begonnen. Das Resultat dieser Beobachtung, das aus den folgenden beiden Tabellen ohne weiteres ersichtlich ist, bestätigt gleichfalls das vorher Gesagte.

Tabelle I.

Angewandt in mgr Aequivalent		Monochlor-essigsäure	d	Trichloressig-säure	
Hel.	Säure				
0,1125	10	69° 48¹	1° 48¹	71° 36¹	g.kl.Z.
0,02813	2,5	69° 42¹	2° 24¹	72° 06¹	m. Z.
0,00703	0,625	47° 12¹	2° 42¹	49° 54¹	g. Z.

Tabelle II.

Angewandt in mgr Aequivalent		Monochlor-essigsäure	Q	Trichloressig-säure	
Hel.	Säure				
0,1125	10	0,9236	1,08	1,0016	g.kl.Z.
0,02813	2,5	0,9195	1,11	1,0247	m. Z.
0,00703	0,625	0,3357	1,16	0,3821	g. Z.

Schlussbetrachtung.

Wenn ich bei Beginn dieser Arbeit das Ziel vor Augen hatte, für eine Reihe von Säuren die wirklichen Affinitätswerte zu bestimmen, so hat mich der Verlauf meiner Untersuchungen diesem Ziele mehr entfernt als genähert. Denn es hat sich durch meine Beobachtung über die Veränderlichkeit der Affinitätsgrössen mit dem Lösungsmittel gezeigt, dass man von Aufstellung allgemein gültiger Constanten solange wenigstens Abstand nehmen muss, als man nicht vollständige Erkenntnis über den Einfluss erlangt hat, den die Natur des Lösungsmittels auf die Affinitäten ausübt.

Ich will jedoch nicht unerwähnt lassen, dass ich durch einige vorläufige Versuche, die ich mit wässerigen Lösungen von Propylalkohol und Aceton als Lösungsmittel für Oxyanthrachinon anstellte, den Eindruck erhielt, als ob die Affinitäten der Säuren sich nicht änderten, sobald nur ein indifferentes Lösungsmittel, wie es Aethylalkohol sowohl wie Propylalkohol und Aceton zu sein scheint, angewandt wird. Diese Beobachtungen näher zu erforschen, wird die nächste Aufgabe sein, und das von mir benutzte optische Verfahren wird hierzu ein bequemes Hilfsmittel bieten.

0,103)	(0,331)	(0,201)	(0,0884)	(0,0880)	(0,0172)	(0,0207)	(0,0172)	(0,00516)	(0,0250)	(0,0185)	(0,00861)	(0,0544)	(0,0221)	
—	1,04 (3,40)	1,06 (2,00)	0,798 (0,857)	0,738 (0,858)	0,553 (0,167)	,754 (0,200)	0,368 (0,167)	0,909 (0,05)	2,09 (0,228)	2,30 (0,182)	1,40 (0,0833)	2,13 (0,333)	2,99 (0,217)	14.
	—	1,01 (0,588)	0,762 (0,252)	0,704 (0,253)	0,527 (0,049)	0,720 (0,0588)	0,352 (0,0490)	0,867 (0,0147)	1,99 (0,0672)	2,19 (0,0534)	1,34 (0,0245)	2,04 (0,0981)	2,85 (0,0637)	15.
		—	0,752 (0,428)	0,695 (0,429)	0,520 (0,0833)	0,710 (0,100)	0,347 (0,0833)	0,856 (0,0250)	1,96 (0,114)	2,16 (0,0908)	1,32 (0,0417)	2,01 (0,167)	2 81 (0,108)	16.
			—	0,924 (1,00)	0,871 (0,195)	0,944 (0,234)	0,461 (0,195)	1,14 (0,0584)	2,61 (0,267)	2,88 (0,212)	1,76 (0,0973)	2,68 (0,389)	3,74 (0,253)	17.
				—	0,749 (0,194)	1,02 (0,233)	0,499 (0,194)	1,23 (0,0583)	2,83 (0,266)	3,11 (0,211)	1,90 (0,0972)	2,90 (0,388)	4 05 (0,252)	18.
					—	1,36 (1,20)	0,667 (1,00)	1,65 (0,300)	3,78 (1,37)	4,16 (1,09)	2 54 (0,500)	3,87 (2,00)	5,41 (1,30)	19.
						—	0,489 (0,833)	1,21 (0,250)	2,77 (1,14)	3,05 (0,908)	1,86 (0,417)	2,84 (1,67)	3 96 (1,08)	20.
							—	2,47 (0,300)	5,66 (1,370)	6,23 (1,09)	3,80 (0,500)	5,80 (2,000)	8,10 (1,30)	21.
								—	2,30 (4,57)	2,53 (3,64)	1,54 (1,67)	2 35 (6,66)	3,29 (4,33)	22.
									—	1,10 (0,796)	0,672 (0,365)	1,03 (1,46)	1,43 (0,949)	23.
										—	0,611 (0,459)	0,931 (1,84)	1,30 (1,19)	24.
											—	1,53 (4,00)	2,13 (2,6)	25.
												—	1,40 (0,65)	26.
													—	27.

Benzoesäure	α-Naphtoësäure	o-Toluylsäure	m-Toluylsäure	p-Toluylsäure	o-Amidobenzoes.	m-Amidobenzoes.	p-Amidobenzoes.	Picolinsäure	Nicotinsäure	Isonicotinsäure	Phenylpyridin-carbonsäure	Dipyridilcarbons.	Cinchoninsäure	
0,333 (0,280)	0,349 (0,953)	0,354 (0,561)	0,266 (0,240)	0,246 (0,241)	0,184 (0,0467)	0,251 (0,0561)	0,123 (0,0467)	0,303 (0,0140)	0,694 (0,0640)	0,765 (0,0509)	0,467 (0,0254)	0,712 (0,0934)	0,995 (0,0607)	1.
1,44 (3,33)	1,51 (11,3)	1,53 (6,67)	1,15 (2,85)	1,06 (2,86)	0,796 (0,556)	1,09 (0,667)	0,530 (0,556)	1,31 (0,167)	3,00 (0,761)	3,31 (0,606)	2,02 (0,278)	3,08 (1,11)	4,30 (0,722)	2.
1,77 (4,48)	1,85 (15,2)	1,88 (8,96)	1,38 (3,84)	1,30 (3,85)	0,976 (0,747)	1,33 (0,896)	0,651 (0,747)	1,61 (0,224)	3,68 (1,02)	4,06 (0,813)	2,48 (0,373)	3,78 (1,49)	5,28 (0 970)	3.
1,98 (4,03)	2,07 (13,7)	2,09 (8,06)	1,57 (3,45)	1,45 (3,46)	1,09 (0,671)	1,49 (0,806)	0,726 (0,671)	1,79 (0,201)	4,11 (0,919)	4,52 (0,732)	2,76 (0,336)	4,21 (1,34)	5,89 (0,872)	4.
2,38 (4,14)	2,48 (14,1)	2,51 (8,28)	1,89 (3,54)	1,75 (3,55)	1,31 (0,690)	1,78 (0,828)	0,872 (0,690)	2,15 (0,207)	4,93 (0,945)	5,43 (0,752)	3,31 (0,345)	5,06 (1,38)	7,07 (0,896)	5.
2,72	2,83	2,87	2,16	2,00	1,49	2,04	0,996	2,46	5,64	6,21	3,79	5,78	8,08	6.
2,52 (4,18)	2,63 (14,2)	2,67 (8,33)	2,01 (3,57)	1,85 (3,58)	1,39 (0,695)	1,90 (0,833)	0,926 (0,695)	2,28 (0,209)	5,24 (0,951)	5,77 (0,757)	3,52 (0,347)	5,37 (1,39)	7,51 (0,901)	7.
1,59 (4,37)	1,66 (11,8)	1,68 (6,94)	1,27 (2,97)	1,17 (2,98)	0,876 (0,578)	1,20 (0,694)	0,584 (0,578)	1,44 (0,173)	3,30 (0,792)	3,64 (0,630)	2,22 (0,292)	3,38 (1,15)	4,73 (0,752)	8.
0,517 (0,435)	0,541 (1,48)	0,549 (0,870)	0,412 (0,372)	0,381 (0,373)	0,285 (0,0725)	0,389 (0,0870)	0,190 (0,0725)	0,470 (0,0218)	1,08 (0,0993)	1,19 (0,0790)	0,724 (0,0362)	1,10 (0,145)	1,54 (0,0942)	9.
0,544 (0,566)	0,570 (1,92)	0,577 (1,13)	0,434 (0,485)	0,401 (0,486)	0,301 (0,0943)	0,410 (0,113)	0,200 (0,0943)	0,494 (0,0283)	1,13 (0,130)	1,25 (0,103)	0,762 (0,0472)	1,16 (0,189)	1,63 (0,123)	10.
0,366 (0,144)	0,381 (0,488)	0,387 (0,288)	0,291 (0,123)	0,269 (0,124)	0,201 (0,0240)	0,275 (0,0288)	0,134 (0,0240)	0,331 (0,0072)	0,759 (0,0329)	0,836 (0,0261)	0,510 (0,0120)	0,778 (0,0480)	1,09 (0,0512)	11.
1,17 [illegible]	1,22 (5,75)	1,23 (3,28)	0,928 (1,45)	0,858 (1,46)	0,643 (0,282)	0,879 (0,338)	0,429 (0,282)	1,06 (0,0845)	2,42 (0,386)	2,67 (0,307)	1,63 (0,141)	2,49 (0,563)	3,47 (0,366)	12.